

République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
Master

Filière : **Génie des Procédés**
Spécialité : **Génie Chimique**

Présenté par :

Benkerrou Rosa
et
Bouda Yasmine

Thème

**Modification de la cellulose microcristalline (CMC) et préparation
de SiCMC, en vue de son application dans le domaine
pharmaceutique et environnemental**

Soutenue le 30/06/2024

Devant le jury Composé de :

Nom et Prénom	Lieu	Qualité
Mr H. TIGHZERT	Université de Bejaia	Président
Mme A. HATTOU	Université de Bejaia	Examinatrice
Mme H. BELKACEMI	Université de Bejaia	Encadrante
Mme N. AIT OUAKLI	Université de Bejaia	Co-Encadrante

Année Universitaire : 2024/2025

Populaire et Démocratique Algérienne République
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Déclaration sur l'honneur
Engagement pour respecter les règles d'authenticité scientifique dans
l'élaboration d'un travail de recherche

Arrêté ministériel n° 1082 du 27 décembre 2020 (*)
fixant les règles relatives à la prévention et la lutte contre le plagiat

Je soussigné,

Nom : Bouda
Prénom : Yasmine
Matricule : 202033010273
Spécialité et/ou Option : Génie chimique
Département : Génie des procédés
Faculté : Technologie
Année universitaire : 2024./2025

et chargé de préparer un mémoire de (Licence, Master, Autres à préciser) : Master

Intitulé : Modification de la cellulose microcristalline (CMC)
et préparation S-CMC en vue de son application dans
le domaine pharmaceutique et environnementale

déclare sur l'honneur, m'engager à respecter les règles scientifiques, méthodologiques,
et les normes de déontologie professionnelle et de l'authenticité académique requises dans
l'élaboration du projet de fin de cycle cité ci-dessus.

Fait à Béjaïa le
08/07/2025

Signature de l'intéressé

(*) Lu et approuvé

.....

(*) Arrêté ministériel disponible sur le site www.univ-bejaia.dz/formation (rubrique textes réglementaires)

Populaire et Démocratique Algérienne République
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Déclaration sur l'honneur
Engagement pour respecter les règles d'authenticité scientifique dans
l'élaboration d'un travail de recherche

Arrêté ministériel n° 1082 du 27 décembre 2020 (*)
fixant les règles relatives à la prévention et la lutte contre le plagiat

Je soussigné,

Nom : Bemberrou
Prénom : Rosa
Matricule : 2020 330 101 99
Spécialité et/ou Option : génie chimique
Département : Génie des procédés
Faculté : Technologie
Année universitaire : 2024/..2025

et chargé de préparer un mémoire de (Licence, Master, Autres à préciser) : Master

Intitulé : Modification de la cellulose microcristalline (CMC)
et préparation de Si.CMC en vue de son application dans
le domaine pharmaceutique et environnementale

déclare sur l'honneur, m'engager à respecter les règles scientifiques, méthodologiques,
et les normes de déontologie professionnelle et de l'authenticité académique requises dans
l'élaboration du projet de fin de cycle cité ci-dessus.

Fait à Béjaïa le
08/07/2025

Signature de l'intéressé

(*) Lu et approuvé

[Signature]

(*) Arrêté ministériel disponible sur le site www.univ-bejaia.dz/formation (rubrique textes réglementaires)

Remerciements

Avant toute chose, nous exprimons notre infinie gratitude à Dieu Tout-Puissant, pour la force, la santé et la patience qu'Il nous a accordées tout au long de ce travail. C'est grâce à Sa bienveillance que nous avons pu franchir cette étape essentielle de notre parcours, et mener à bien ce projet avec persévérance.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à M^{me} H. BELKACEMI, notre promotrice, pour sa précieuse disponibilité, son encadrement rigoureux et ses conseils éclairés tout au long de ce travail. Sa bienveillance, sa rigueur scientifique et sa confiance ont grandement contribué à la qualité de notre recherche.

Nous tenons également à remercier les membres du jury, Mr H. TIGHZERT et M^{me} A. HATTOU, pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail.

Nos remerciements vont aussi à l'ensemble de l'équipe du bloc 11, où nous avons eu l'opportunité de réaliser l'ensemble de notre travail expérimental dans un cadre propice et motivant. Nous exprimons une gratitude particulière à M^{me} M. Adrar, technicienne du laboratoire 10, pour sa présence constante, son aide technique précieuse et sa disponibilité sans faille tout au long de notre projet, ainsi qu'à Mme K. Adrar qui nous a si gracieusement aidés durant nos expériences.

Nos plus grands remerciements sont adressés à M^{me} F. BRADAI, M^{me} A. BENAMOR et M^{me} Y. AMRANI, ingénieurs, pour leurs conseils et leurs accompagnements.

Enfin, nous adressons nos vifs remerciements à l'ensemble des enseignants qui nous ont encadrés et formés durant toutes nos années d'études.

À toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réussite de ce projet, nous exprimons notre plus profonde reconnaissance

Dédicace

Je dédie ce travail, fruit de tant d'efforts, à toutes les personnes qui ont compté pour moi pendant ce parcours.

À mon père, ce héros discret, dont la force, la patience et les sacrifices silencieux m'ont donné le courage d'avancer. Merci pour tout ce que tu as fait et fais encore pour moi, sans jamais rien attendre en retour.

À ma mère, ce cœur pur et aimant, qui a transformé mes larmes en espoir et mes peurs en courage, simplement par ta présence, ton amour est mon plus beau trésor.

À ma sœur Lamia, ma complice, celle qui a su trouver les mots justes pour me reconforter et m'encourager, même dans mes silences.

À mes frères Rafik et Massyl, pour leur présence, leur soutien et ces petites attentions qui ont tant compté sans qu'ils ne le sachent.

À toi, ma binôme Yasmine, ma sœur de cœur, qui a été là à chaque instant, partageant mes joies, mes doutes, mes peines et mes espoirs. Ton soutien a illuminé mon parcours, et sans toi, ce travail n'aurait pas eu la même saveur.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Youyou, pour son soutien constant, sa compréhension et sa présence reconfortante tout au long de ce chemin

À Lynda, Mélissa, Kenza et Manel, mes chères amies, pour leur amitié sincère et leur soutien quand j'en avais besoin.

À Minou, mon petit compagnon qui me manque et que je n'oublierai jamais.

Et enfin, à moi-même... Parce qu'aujourd'hui je peux regarder ce chemin parcouru avec fierté, et me dire que j'y suis arrivée.

ROSA

Dédicace

Je dédie ce travail à toutes les personnes qui ont compté dans mon parcours, et dont la présence, l'amour ou le soutien ont donné un sens particulier à ce projet.

À toi Papa, Pour ton regard fier quand tu ne dis rien, ton calme quand je panique, et ta façon de croire en moi, même quand moi, je doute. Je te dédie chaque petit pas vers cette réussite, parce que je sais que tu les ressens autant que moi.

À toi Maman, Pour tes prières murmurées quand je ne t'entends pas, pour ta tendresse dans mes silences, et pour ton amour que rien n'arrête. Ton soutien a été mon abri, ma force douce. Rien n'aurait eu de sens sans toi.

À mes sœurs Wissam et Kamilia, mes deux étoiles, mes bras quand le monde semblait trop lourd. Merci pour votre présence.

À mon petit frère Rassim, Merci pour ta présence, et tout ce que tu m'apportes sans même t'en rendre compte.

À Darwin, Mon petit chat, qui m'a regardée affronter le chaos. Merci pour ta présence douce et muette.

A Rosa, ma binôme et ma meilleure amie, ma sœur de cœur dans ce parcours exigeant. Merci pour chaque instant partagé, ta patience et cette force qu'on a portée ensemble jusqu'au bout.

À mes chères amies, Mélissa, Anaïs, Gouraya, Lynda, Merci pour vos encouragements constants, et votre présence qui a tant compté dans ce parcours.

À toi, Yassine, pour ta présence unique et constante, et pour ton soutien qui a compté plus que les mots ne pourrait le dire.

À moi-même, Pour ne pas avoir abandonné. Pour m'être levée tous les matins, même quand c'était dur. Pour avoir douté, pleuré parfois, mais toujours continué. Je suis fière de moi.

Yasmine.



Sommaire

Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	

Chapitre I : Cellulose microcristalline et silicée, microencapsulation

I.1. Les polymères.....	3
I.1.1. Historique.....	3
I.1.2. Définition.....	3
I.1.3. Polymères synthétiques.....	3
I.1.4. Polymères naturels.....	3
I.2. La cellulose.....	4
I.2.1. Définition.....	4
I.2.2. Structure.....	4
I.3. La cellulose microcristalline.....	5
I.3.1. Généralité.....	5
I.3.2. Application de la CMC.....	5
I.4. Cellulose microcristalline silicifiée (SiCMC).....	5
I.4.1. Application pharmaceutique de la SiCMC.....	6
I.4.2. Comparaison entre la CMC et la SiCMC dans les médicaments.....	7
I.4.2. Application environnementale de SiCMC.....	8
I.5. Les silicates.....	8
I.6. Le sol-gel.....	8
I.6.1. Définition.....	8
I.6.1.1. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	9
I.6.2. Voies de synthèses de sol-gel.....	9
a) Voie organique ou colloïdale.....	9
b) Voie métallo-organique (polymérique).....	9
I.6.3. Étapes de formation du sol-gel.....	10

I.6.4. Type de sol-gel.....	10
I.7. Procédé de microencapsulation.....	12
I.7.1. Historique.....	12
I.7.2. Définition.....	12
I.7.3. Microparticules et ses composés.....	13
I.7.4. Les différents procédés de la microencapsulation	14
I.7.4.1. Procédés physico-chimiques.....	14
I.7.4.1.1. La coacervation.....	14
I.7.4.1.2. Evaporation de solvant.....	15
I.7.4.1.3. Gélification.....	16
I.7.4.2. Procédés mécaniques.....	16
I.7.4.3. Procédés chimiques.....	16
I.8. Les formes galéniques	16
I.8.1. Les gélules.....	17
Références bibliographiques	

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II.1. Généralités.....	18
II.2. Définition du processus d'adsorption.....	18
II.3. Types d'adsorption.....	18
II.3.1. Adsorption physique.....	19
II.3.2. Adsorption chimique.....	19
II.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	19
II.4.1. Caractéristiques de l'adsorbant	19
II.4.2. Caractéristique de l'adsorbat.....	20
II.4.3. Les conditions opératoires.....	20
II.5. Cinétique d'adsorption.....	20
II.5.1. Modèles basés sur la réaction.....	21
II.5.1.1. Modèle pseudo-premier ordre.....	21

II.5.1.2. Modèle pseudo deuxième ordre.....	21
II.5.2. Modèles basés sur la diffusion.....	21
II.5.2.1. Modèle de diffusion intra particulaire.....	22
II.6. Equilibre d'adsorption-isotherme d'adsorption.....	22
II.7. Classification des isothermes d'adsorption.....	23
II.7.1. Isotherme de type L.....	23
II.7.2. Isotherme de type S.....	23
II.7.3. Isotherme de type H.....	24
II.7.4. Isotherme de type C.....	24
II.8. Modélisation des types d'adsorption.....	24
II.8.1. Modèle de Langmuir.....	24
II.8.2. Modèle de Freundlich.....	25
II.9. Adsorbants.....	26
II.9.1. Thermodynamique d'adsorption.....	27
II.10. Les colorants.....	28
II.10.1. Généralités.....	28
II.10.2. Classification des colorants.....	28
II.10.2.1. Selon l'origine.....	28
II.10.2.2. Classification chimique.....	29
II.10.2.3. Caractérisation tinctoriale.....	29
II.11. Les colorants et les préoccupations environnementales et santé humaine.....	30
II.11.1. Impact sur l'environnement.....	31
II.11.2. Impact sur la santé humaine.....	31
Références bibliographiques	

Chapitre III. Les techniques de caractérisation et plan d'expérience

III.1. Techniques de caractérisation.....	32
III.1.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	32
III.1.1.1. Le principe.....	32
III.1.2. Diffraction à rayon X.....	33

III.1.2.1.Principe.....	33
III.1.3. Spectroscopie UV-Visible.....	33
III.1.3.1. Principe.....	33
III.1.4. Spectrographie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	34
III.1.4.1. Principe.....	34
III.1.5. Microscopie à polarisation optique.....	35
III.1.5.1. Principe.....	35
III.1.6. Dissolu test.....	35
III.1.6.1. Appareillage.....	35
III.2. Les plans d'expériences.....	36
III.2.1. Définition.....	36
III.2.2. Principe.....	36
III.2.3. Termes de bases des plans d'expériences.....	37
III.2.3.1. La réponse.....	37
III.2.3.2. Les facteurs.....	37
III.2.3.3. Variables centrées réduites.....	37
III.2.3.4. Matrice d'expériences.....	38
III.2.4. Les plans de criblage.....	38
III.2.4.1. Plans factoriels complets à deux niveaux.....	38
III.2.4.2. Plan factoriel fractionnaire.....	39
III.2.5. Plans d'optimisations.....	39
III.2.5.1 : Les plans composites centrés.....	39
Références bibliographiques	

Chapitre IV. Matériels et méthodes

IV.1. Préparation de SiCMC.....	41
IV.1.1. Réactifs chimiques utilisés et leurs caractéristiques.....	41
IV.1. 2 Verrerie utilisée	41

IV.1.3. Appareillage	42
IV.1.4. Préparation du sol-gel.....	42
IV.1.4.1. Protocole de préparation de l'hydrosol	42
IV.1.5. Modification chimique de la CMC.....	42
IV.2. La microencapsulation.....	43
IV.2.1. Présentation des matières premières.....	43
IV.2.1.2. Matériel utilisé.....	45
IV.2.1.3. Appareillage.....	45
IV.2.2 La matrice des essais pour la microencapsulation de l'acide ascorbique.....	46
IV.2.2.1. Choix des facteurs d'étude.....	46
IV.2.2.2 La matrice des essais du plan factoriel fractionné à 4 facteurs-2 niveaux et points centraux.....	46
IV.2.3 Dosage de l'acide ascorbique et contrôle des essais par spectrophotométrie UV-Visible.....	47
IV.2.4. Protocole de la microencapsulation.....	49
IV.2.5. Analyse par HPLC.....	50
IV.2.5.1. Préparation de la phase mobile.....	50
IV.2.5.2. Préparation de la solution standard de l'acide ascorbique et des filtrats.....	50
IV.2.5.3. Quantification des concentrations de l'acide ascorbique par HPLC.....	50
IV.2.6 Etude de la cinétique de libération de l'acide ascorbique des microparticules de SiCMC/PEG/TPP par dissolutes.....	51
IV.2.6.1. Préparation du milieu physiologique.....	51
IV.2.6.2. Courbe d'étalonnage de AA dans pH=6,8.....	51
IV.2.6.3. Protocole de l'étude cinétique de libération de AA dans les microsphères.....	52
IV.2.6.4. Cinétique de libération de AA dans la gélule.....	53
IV.2.6.5. Méthode de quantification des masses de AA libérées.....	53
IV.3. L'adsorption.....	53

IV.3.1. Présentation des réactifs utilisés.....	53
IV.3.2. Matériels utilisés.....	54
IV.3.3. Détermination du pH de charge nulle de SiCMC.....	54
IV.3.4. Étude de la surface spécifique de SiCMC.....	55
IV.3.5. La matrice des essais de l'adsorption du colorant textile (BO).....	56
IV.3.5.1. Choix des facteurs d'étude.....	56
IV.3.5.2. La matrice des essais.....	56
IV.3.5.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage du Bezactive pour différents pH.....	56
IV.3.6. Étude de l'adsorption du colorant (Bezactive orange) sur SiCMC.....	57
IV.3.6.1. Protocole expérimentale.....	57
IV.3.6.2. Calcul des quantités adsorbées (q_t).....	57
IV.3.6.3. Rendement de l'adsorption.....	58
IV.3.7. Effets des paramètres sur l'adsorption du colorant BO par SiCMC.....	58
IV.3.7.1. Effet de la concentration initiale du colorant.....	58
IV.3.7.2. Effet de la température (étude thermodynamique).....	58
IV.3.7.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	58
IV.4. Techniques de caractérisation des matériaux.....	58
IV.4.1. La diffraction de rayons X.....	59
IV.4.2. La spectroscopie a transformée de Fourier (FTIR).....	59
IV.4.3. Observations microscopiques optiques.....	59
Références bibliographiques	

Chapitre V. Résultats et discussions

V.1. Caractérisation des matériaux.....	60
V.1.1. Caractérisation par diffraction de rayon X (DRX).....	60
V.1.2. Analyse par IRTF.....	62
V.1.3. Analyse par observation microscopique optique.....	65
V.2. La microencapsulation de l'acide ascorbique.....	66
V.2.1. Optimisation des paramètres de la microncapsulation par plan d'expérience fractionnaire.....	66
V.2.1.1. Taux d'encapsulation de AA.....	66
V.2.1.2. Résultats statistiques et ANOVA du plan fractionnaire.....	67

V.2.1.3. Équation du modèle mathématique.....	70
V.2.1.4. Diagrammes des effets principaux.....	71
V.2.1.5. Validation du modèle.....	72
V.2.1.5.1. Par l'analyse des résidus.....	72
V.2.1.5.2. Les diagrammes de surface-réponse.....	73
V.2.2. Étude de la cinétique de libération de AA.....	76
V.2.2.1. A partir des microsphères.....	76
V.2.2.2. Etude de cinétique de libération de la gélule.....	77
V.2.3. Analyse infrarouge de l'acide ascorbique (AA) et des microsphères 3, 5 et 10.....	79
V.2.4. Analyse par microscopie optique.....	80
V.3. L'adsorption du colorant.....	81
V.3.1. Détermination de pH de charge nulle de SiCMC.....	81
V.3.2. La surface spécifique.....	82
V.3.3. Optimisation des paramètres de l'adsorption par plan d'expérience fractionnaire.....	83
V.3.3.1. Le rendement de l'adsorption.....	83
V.3.3.2. Résultats statiques et interprétation.....	85
V.3.3.3. Equation du modèle mathématique.....	87
V.3.3.4. Diagramme des effets principaux.....	88
V.3.3.5. Validation du modèle.....	89
V.3.3.5.1. Par l'analyse des résidus.....	89
V.3.3.5.2. Diagramme de surface.....	90
V.3.4. Étude de l'adsorption du colorant textile de bezactive orange sur la SiCMC.....	91
V.3.4.1. Effet de la concentration de l'adsorbat.....	92
V.3.4.2. Effet de la masse de l'adsorbant.....	92
V.3.4.3. Effet de la température.....	94
V.3.5. Isothermes d'adsorption du BO.....	95
V.3.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	96
V.3.5.1.1. Comparaison des modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption de BO sur SiCMC.....	96
V.3.5.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	97
V.3.4.2.1. Pseudo-premier ordre.....	97
V.3.5.2.2. Pseudo-deuxième ordre.....	98
V.3.5.3.3. intra-particulaire.....	99
V.3.5.3. Étude thermodynamique.....	99

V.3.6. Analyse FTIR.....	101
V.3.7. Observation microscopique.....	102
Références bibliographiques	
Conclusion.....	103
Perspectives.....	104

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Représentation schématique de la cellulose.....	4
Figure I.2 : Structure moléculaire de la CMC.....	5
Figure I.3 : Image microscopique de la cellulose microcristalline.....	6
Figure I.4 : Image microscopique de la cellulose microcristalline silicifiée.....	6
Figure I.5 : schéma illustre les étapes de formations de sol-gel.....	11
Figure I.6 : La morphologie des microparticules.....	13
Figure I.7 : Image MEB de microsphères(a) et de microcapsules (b).....	13
Figure I.8 : Principe de l'encapsulation par coacervation complexe.....	15
Figure I.9 : Les différentes tailles de gélules.....	17

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma explicatif du phénomène d'adsorption.....	18
Figure II.2 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	20
Figure II.3 : Classification des isothermes selon Giles et les différentes courbes des isothermes d'adsorption.....	23
Figure II.4 : Représentation de l'isotherme de Langmuir.....	25
Figure II.5 : Exemple d'un colorant azoïque simple.....	29
Figure II.6 : Structure du colorant acide 'azoïque sulfuré'.....	30

Chapitre III

Figure III.1 : Schéma de principe de fonctionnement de spectrophotomètre UV-Visible.....	34
Figure III.2 : Représentation du fonctionnement d'une analyse en MOP.....	35
Figure III.3 : Schéma du principe des plans d'expériences.....	36

Figure III.4 : Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1.....	37
Figure III.5 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3	38
Figure III.6 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs. Les points factoriels sont en noirs, les points en étoile sont en gris clair, les points centraux sont en blanc.....	40

Chapitre IV

Figure IV.1 : Structure chimique de l'acide ascorbique.....	43
Figure IV.2 : La structure de triphosphate de potassium.....	44
Figure IV.3 : Structure chimique du PEG.....	45
Figure IV.4 : Les courbes d'étalonnage de AA à différents pH des essais.....	48
Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage en AA ($\mu\text{g/ml}$).....	52
Figure IV.6 : Structure chimique du bezactive orange HE-R.....	54
Figure IV.7 : Courbe d'étalonnage du bezactive Orange (BO) à différents pH.....	57

Chapitre IV

Figure V.1 : Diffractogramme X de CMC de référence.....	60
Figure V.2 : Diffractogrammes X des échantillons de CMC, SiCMC, SiCMC à pH=3 et l'hydrosol de silice.....	61
Figure V.3 : La structure de silicate 2D et 3D.....	62
Figure V.4 : Spectres infrarouges des échantillons : CMC, SiCMC, SiCMC à pH=3 et l'hydrosol.....	62
Figure V.5 : Observation microscopique de SiCMC à pH=3.....	65
Figure V.6 : Observation microscopique de CMC.....	65
Figure V.7 : Observation microscopique de l'hydrosol de silice	65
Figure V.8 : Histogramme représentant le taux d'encapsulation de AA pour les différents essais.....	67
Figure V.9 : Les valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales pour la microencapsulation.....	70

Figure V.10 : Diagramme de Pareto des effets standardisés pour la microencapsulation de AA.....	71
Figure V.11 : : Diagrammes des effets des principaux facteurs sur la microencapsulation de AA.....	72
Figure V.12 : Diagramme des valeurs résiduels pour les essais de microencapsulation de AA.....	72
Figure V.13 : Graphique de contour de taux d'encapsulation de AA en fonction de différents facteurs.....	74
Figure V.14 : Cinétique de libération de l'acide ascorbique des microsphères 3,5 et 10 dans le milieu à pH 6.8.....	77
Figure V.15 : Cinétique de libération de AA de la gélule contenant les microsphères de l'essai 10 dans le milieu à pH =6.8.....	78
Figure V.16 : Analyse infrarouge FTIR de AA et des microsphères des essais 3,5 et 10.....	79
Figure V.17 : Observations des microsphères de l'essai 3, aux grossissements x4, x10 et x40.....	80
Figure V.18 : Observations des microsphères de l'essai 5, aux grossissements x4, x10 et x40.....	80
Figure V.19 : Observations des microsphères de l'essai 10, aux grossissements x4, x10 et x40.....	80
Figure V.20 : pH de charge nulle de la SiCMC.....	81
Figure V.21 : Volume de BM utilisé pour la surface spécifique de CMC.....	82
Figure V.22 : Volume de BM utilisé pour la surface spécifique de SiCMC.....	82
Figure V.23 : Volume de BM utilisé pour la surface spécifique de l'hydrosol.....	82
Figure V.24 : Histogramme des essais en fonction des pourcentages d'adsorption.....	84
Figure V.25 : Valeurs prédite en fonction des valeurs expérimentales de la réponse du rendement du l'adsorption du colorant.....	87
Figure V.26 : Diagramme de Pareto des effets normalisés.....	88
Figure V.27 : Diagramme des effets principaux.....	88
Figure V.28 : Diagramme des valeurs résiduelles.....	89
Figure V.29: Graphique de contour de rendement d'adsorption de BO en fonction de différents facteurs.....	90

Figure V.30 : Profils des cinétiques d'adsorption de BO sur SiCMC en fonction de la concentration initiale de BO. $m_{\text{SiCMC}} = 100\text{mg}$, $\text{pH} = 3$, $T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$	92
Figure V.31: Profils des cinétiques d'adsorption de BO sur SiCMC en fonction de la masse de SiCMC, 100mg/l du colorant à $\text{pH} = 3$, à $T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$	93
Figure V.32 : La quantité équivalente adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant.....	93
Figure V.33 Profils des cinétiques d'adsorption de BO sur SiCMC en fonction de la température. Concentration du colorant 100mg/l, $m_{\text{SiCMC}} = 100\text{mg}$, $\text{pH} = 3$	94
Figure V.34 Évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la température Isotherme d'adsorption de BO sur SiCMC.....	95
Figure V.35 : Isotherme d'adsorption de BO sur SiCMC.....	95
Figure V.36 : Modèle d'isotherme de Langmuir linéarisé.....	96
Figure V.37 : Modèle d'isotherme de Freundlich linéarisé.....	96
Figure V.38 : Courbes de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre.....	98
Figure V.39 : Courbes de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo 2 ^{ème} ordre.....	98
Figure V.40 : Courbes de la forme linéaire du modèle cinétique intra particulaire.....	99
Figure V.41 : L'étude thermodynamique du BO adsorbé sur SiCMC ($C = 100\text{mg/L}$, $m_{\text{SiCMC}} = 300\text{mg}$, $\text{pH} = 3$).....	100
Figure V.42 : Spectres infrarouge FTIR de BO, SiCMC et du résidu après adsorption du colorant.....	101
Figure V.43 : Micrographies du résidu de l'adsorption de l'essai 7, x4, x10 et x40.....	102

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Comparaison entre polymère naturel et polymère synthétique.....	4
Tableau I.2 : Comparaison entre la cellulose microcristalline et la CMC silicifiée dans les formulations de médicaments.....	7

Chapitre II

Tableau II.1 : Formes linéaires du modèle de Langmuir.....	25
Tableau II.2 : Intensité d'adsorption.....	26

Chapitre III

Tableau II.1: Matrice d'un plan d'expériences 23 et résultats expérimentaux.....	39
---	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Réactifs et leurs caractéristiques.....	41
Tableau IV.2 : Produits chimiques et leurs caractéristiques.....	45
Tableau IV.3 : Les masses minimales et maximales des polymères.....	46
Tableau IV.4 : Les facteurs sélectionnés, variables réelles et codées.....	46
Tableau IV.5 : Matrice des essais avec les valeurs réelles et codées des facteurs du plan factoriel fractionné, pour la microencapsulation de l'AA dans SiCMC/PEG/TPP.....	47
Tableau IV.6 : Composition et concentrations des étalons de AA.....	48
Tableau IV.7 : Temps et volume de la cinétique de libération.....	52
Tableau IV.8 : Les facteurs étudiés, les valeurs réelles et codées pour l'adsorption du colorant.....	56
Tableau IV.9 : La matrice des essais du plan factoriel fractionné à 4 facteurs-niveaux et 2 points centraux, pour l'adsorption du colorant (BO) sur SiCMC.....	56

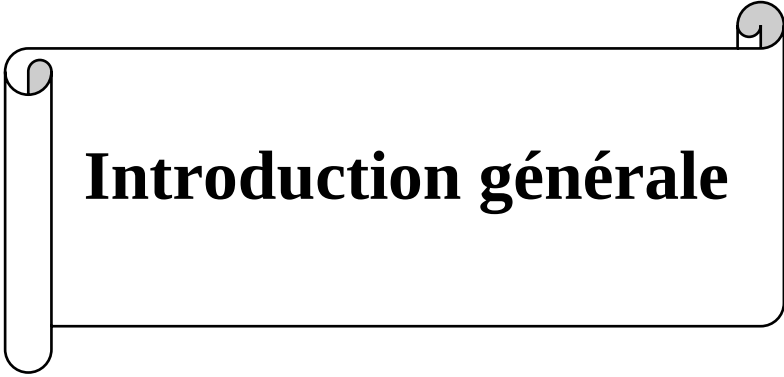
Chapitre V

Tableau V.1 : bandes et fréquences d'absorption IR des liaisons et groupements fonctionnels de CMC, SiCMC, SiCMC à pH 3 et de l'hydrosol silicaté.....	64
Tableau V.2 : Les taux d'encapsulation de AA.....	66
Tableau V.3 : Les effets principaux et interactions estimés par régression linéaire à partir des données codées.....	68
Tableau V.4 : Résultats de l'analyse de la variance pour la réponse Y (%).....	68
Tableau V.5 : Taux de libération de AA dans les microsphères en fonction du temps.....	76
Tableau V.6 : Taux de libération de AA dans la gélule.....	78
Tableau V.7 : Les valeurs de pH initial et final.....	81
Tableau V.8 : Les valeurs des surfaces spécifiques trouvées.....	83
Tableau V.9 : Les rendements de l'adsorption.....	84
Tableau V.10 : Coefficient de régression estimer pour la surface de réponse Y (%).....	85
Tableau V.11 : Résultats de l'analyse de la variance pour la réponse Y(%).....	85
Tableau V.12 : Interprétation des effets et des interactions.....	86
Tableau V.13 : Les paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du colorant BO par la SiCMC.....	97
Tableau V.14 : Valeurs des coefficients de corrélation pour les différents modèles.....	99
Tableau V.15 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BO sur SiCMC.....	100

Liste des abréviations

AA		Acide ascorbique
BO		Bezactive orange
BM		Bleu de méthylène
C _e	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre
C _i	mg/l	Concentration initiale du colorant
C _t	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t
CMC		Cellulose microcristalline
DRX		Diffraction des Rayons X
HPLC		Liquide chromatographie à haute performance
IRTF		Infrarouge à transformé de fourrier
K		Constante caractérisant la dimension des pores du solide
K _d	cm ³ /g	Coefficient de distribution
k _D	mg .g ⁻¹ .min ^{-1/2}	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire
K _F		Coefficient de Freundlich
K _L	l/mg	Constante de Langmuir caractéristique
k ₁	min-1	Constante de vitesse du premier ordre
k ₂	mg. g-1.min-1	Constante de vitesse du second ordre
Max		Maximum
Min		Minimum
Moy		Moyenne
MOP		Microscope à polarisation optique
PA		Principe actif
PEG		Polyéthylène glycol
pH		Potentiel d'hydrogène
pH _{Pzc}		pH de charge nulle
R		Rendement d'élimination du colorant
Rp		Rapport
SiCMC		Cellulose microcristalline silicifié
SiO ₂		Dioxyde de silicium
STPP		Tripolyphosphate de sodium

T_f :		Température de fusion
T	°C ou K	Température
UV-Vis		ultra-violet visible
ΔS°	J/mol*K	Variation d'enthalpie standard
ΔS	J/mol*K	Variation d'entropie
ΔH°	J/ mol	Variation d'enthalpie standard
ΔH	J/mol	Variation d'enthalpie
ΔG°	J/mol	Variation de l'enthalpie libre standard
ΔG	J/mol	Variation de l'enthalpie libre



Introduction générale

Introduction générale

Les polymères naturels tels que les polysaccharides, sont des matériaux biocompatibles, peu coûteux, facilement disponibles et non toxiques. En raison de leurs propriétés intrinsèques, ces polymères sont de plus en plus préférés aux matériaux synthétiques pour les applications industrielles : pharmaceutique et environnementale. Ils sont également considérés comme des sources alternatives des matières premières, puisqu'ils présentent des caractéristiques de durabilité, de biodégradabilité et de biosécurité [1].

Parmi eux, la cellulose qui est un polymère abondant et renouvelable. Elle constitue le principal composant de la paroi cellulaire des plantes [3]. Grâce à ces propriétés physico-chimiques remarquables elle est à l'origine de nombreux dérivés.

Parmi ces dérivées la cellulose microcristalline (CMC), purifiée, partiellement dépolymérisée. Allie une stabilité thermique élevée, une excellente rigidité, un indice de cristallinité élevé, une capacité de renouvellement élevée et une préparation facile. Elle est utilisée dans de nombreux domaines, tels que la pharmacie(encapsulation) et environnement (adsorption). De plus, la CMC se prête à diverses modifications chimiques grâce à un grand nombre de groupes hydroxyles actifs accessibles à sa surface, ce qui lui permet d'améliorer encore ses propriétés chimiques et physiques [3, 4]. Cependant, malgré ces caractéristiques remarquables, ses performances peuvent être limitées notamment : sa faible densité apparente, ses mauvaises caractéristiques d'écoulement [5] et encore sa capacité d'adsorption.

Dans ce contexte la modification de la CMC par incorporation de la silice a donné naissance à la SiCMC, ce dernier a présenté des densités apparentes plus élevées [6] , des caractéristiques d'écoulement améliorées et une surface spécifique accrue par rapport aux grades de cellulose microcristalline standard[7].De plus, la SiCMC a démontré plusieurs avantages pharmaceutiques en termes d'écoulement des poudres, de résistance des comprimés[5]. Ces propriétés ont fait de la SiCMC le choix principal de notre étude.

Le rejet des colorants organiques par les industries textiles, telles que le Bezactive orange BO, qui présentent une forte stabilité chimique et ils ne peuvent pas être éliminés par les systèmes de traitement conventionnels. Donc Le rejet des colorants organiques dans les eaux constitue un danger majeur pour les écosystèmes et la santé humaine. Il peut provoquer l'eutrophisation des milieux, perturber les équilibres biologiques aquatiques et engendrer des effets toxiques, cancérigènes ou neurotoxiques chez l'homme et les animaux [4].

D'autre part, la libération contrôlée et la protection des principes actifs (PA) du milieu extérieur ou les majorités sont fragiles et sensibles comme l'acide ascorbique [8], présente un défi majeur en pharmacie.

La présente étude se propose à valoriser un matériau biosourcé modifié (SiCMC) pour répondre à deux enjeux majeurs : l'élimination efficace des colorants polluants par adsorption et l'amélioration de la stabilité et du relargage contrôlé de principes actifs par microencapsulation.

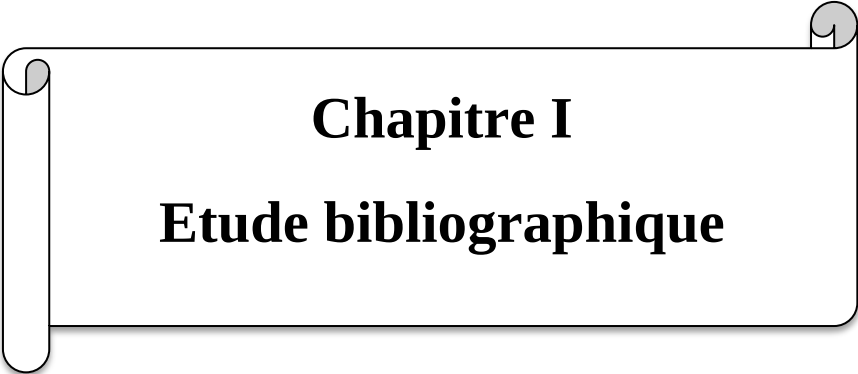
Afin d'optimiser ces applications et mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, des plans d'expériences ont été mis en œuvre pour étudier les principaux paramètres influençant l'adsorption du Bezactive Orange (BO) et la microencapsulation de l'acide ascorbique (AA).

En se basant sur ces objectifs tracés, nous avons structuré l'ensemble de notre étude en cinq chapitres principaux :

- ✓ La première partie est composée de trois chapitres, consacrés à la synthèse bibliographique. Le premier chapitre présente les polymères naturels ainsi que les procédés de la microencapsulation. Le deuxième chapitre englobe l'ensemble des mécanismes d'adsorption, en abordant les principes généraux, les types d'isothermes, les paramètres qui influencent l'efficacité du processus. Il traite également le cas des colorants textiles et leurs effets sur l'environnement. Le troisième chapitre décrit les techniques de caractérisation utilisées, pour analyser les structures et les propriétés des matériaux élaborés ainsi que les plans d'expériences choisis pour optimiser les conditions opératoires.
- ✓ La deuxième partie englobe deux chapitres, qui décrivent l'essentiel de notre travail expérimental. Le quatrième chapitre détaille le matériel et les méthodes expérimentales : modification de la CMC en SiCMC, microencapsulation de l'acide ascorbique, réalisation des essais de l'adsorption du Bezactive orange, ainsi que les conditions optimisées. Le cinquième chapitre présente et discute les résultats obtenus, et met en évidence l'intérêt de SiCMC en termes de performances vis à vis de la microencapsulation du principe actif, et de l'adsorption du colorant.

Une conclusion générale résume les principaux résultats de l'étude et des perspectives seront présentées à la fin de ce mémoire.

- [1] : B. SPriscilla et *al.*, « Approaches in biotechnological applications of natural polymers », *Molecular Science*, 3(3): 386-425, 2016.
- [2] : V. Monika et *al.*, « Natural polymers used in the dressing materials for wound healing: Past, present and future », *Journal of polymer science*, 2023.
- [3] : L. Gabriel et *al.*, «Recent Developments in Chemical Derivatization of Microcrystalline Cellulose (MCC): Pre-Treatments, Functionalization, and Applications », *Pubmed central*, 2023.
- [4] : A. Nourddine et *al.*, «Biopolymer-Based Materials from Polysaccharides: Properties, Processing, Characterization and Sorption Applications, 2018.
- [5] : J. Michael et *al.*, «Physicochemical comparison between microcrystalline cellulose and silicified microcrystalline cellulose », *International Journal of Pharmaceutics*, 1998.
- [6] : B. Van Been et *al.*, «Compaction mechanism and tablet strength of unlubricated and lubricated (silicified) microcrystalline cellulose », *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 59 (2005) 133–138.
- [7] : L. Pirjo et *al.* ; «Rheological characterization of microcrystalline cellulose and silicified microcrystalline cellulose wet masses using a mixer torque rheometer », *International Journal of Pharmaceutics*, Volume 188, Issue 2, 25 October 1999.
- [8] : Jessica Bile. Microencapsulation d'agent antimicrobien pour le développement de conditionnements primaires fonctionnalisés. Chimie théorique et/ou physique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. France.



Chapitre I

Etude bibliographique

Dans ce chapitre, nous présentons les éléments de base utiles pour comprendre ce travail, les différents matériaux ainsi que la microencapsulation et ses différents procédés.

I-1. Les polymères :

I.1.1 : Historique :

Tout au long de l'histoire, les hommes ont exploité les polymères élaborés par la nature [1]. Le terme polymère provient des racines grecques 'poly' (beaucoup) et 'meros' (partie). Le mot signifie donc 'plusieurs parties' et désigne une macromolécule constituée par la répétition d'une unité plus simple appelée 'monomère' [2]. Au cours des années 50, avec les progrès de la chimie, les dérivés du pétrole ont donné naissance à un grand nombre de polymères synthétiques thermoplastiques, employés de nos jours dans tous les domaines de la vie quotidienne et de l'industrie [1].

I.1.2. Définition :

Les polymères sont des macromolécules, naturelles ou synthétiques [1], contiennent des milliers à des millions d'atomes [2]. C'est un système formé par un ensemble de macromolécules (Tableau I.1), constituées par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition appelés monomères (une molécule de base). Les polymères présentent des structures géométriques et des propriétés physico-chimiques très diversifiées [1].

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs critères (origine, propriétés, structure chimique), on distingue 2 grands types : Polymères naturels et synthétiques.

I.1.3. Polymères synthétiques :

Les polymères synthétiques sont des macromolécules fabriquées artificiellement au laboratoire à partir des monomères dérivés du pétrole. Ils sont également appelés polymères manufacturés. Ces polymères sont produits par polymérisation, souvent grâce à des initiateurs et catalyseurs spécifiques qui déclenchent ou accélèrent les réactions chimiques entre les monomères. Leurs squelettes sont principalement formés de liaisons carbone-carbone, ce qui leur confère une grande stabilité. Quelques exemples de polymères synthétiques : polyéthylène (PE), polyamides (PA), polyéthylène glycol (PEG) [3].

I.1.4. Polymères naturels :

Les polymères naturels sont des macromolécules organiques complexes présentes dans l'environnement et non issues d'une synthèse artificielle (Tableau I.1).

On les retrouve fréquemment chez différents organismes vivants, notamment les mammifères les plantes et les micro-organismes. Ces polymères généralement issus de sources renouvelables présentent un haut niveau de compatibilité avec les organismes vivants et ont un impact environnemental limité [4]. À titre d'exemple, la cellulose et la chitine jouent un rôle crucial dans le maintien de l'intégrité structurale respectivement chez les plantes et les animaux [3].

Tableau I.1 : Comparaison entre polymère naturel et polymère synthétique [3].

Polymères naturels	Polymères synthétiques
Utilisés depuis des milliers d'années.	Produit pour la première fois il y a 125 ans.
Unités répétitives similaires ou non identiques.	Unités répétitives identiques en général.
Les propriétés sont naturellement contrôlées.	Les propriétés sont conçues.
Généralement biodégradables.	Certaines sont biodégradables.
La structure principale est composée de carbone, d'oxygène et d'azote.	La structure principale est principalement composée de carbone.
Respectueux de l'environnement.	Certains sont respectueux de l'environnement, d'autres sont toxiques pour l'environnement.
Recyclabilité limités.	La plupart d'entre eux peuvent être recyclés plusieurs fois.

I-2. La cellulose :

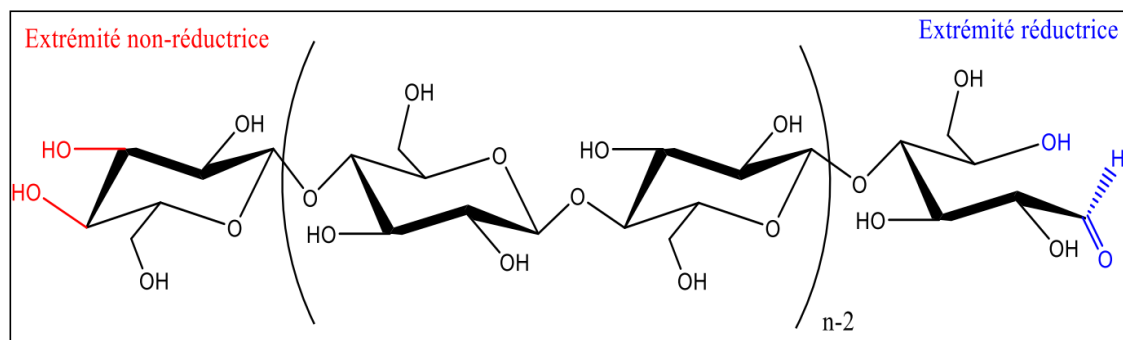
I-2.1. Définition :

La caractérisation et la détermination de sa formule chimique ont été effectuées pour la première fois en 1838 par le chimiste français Anselme Payen, qui la décrivait comme un solide fibreux et résistant [5]. C'est en 1932 seulement que sa structure macromoléculaire a pu être décrite par J. Credou et al, qui constatèrent que la cellulose est un homopolymère constitué d'unités de glucoses, monomère de composition $C_6H_{10}O_5$ [6].

La cellulose est un polysaccharide organique insoluble dans l'eau et la plupart des solvants [7], elle est présente majoritairement dans les parois cellulaires des plantes et du bois et de certaines algues comme valonia ou cladophora et dans les champignons [8].

I-2.2. Structure :

La cellulose est un homopolymère semi-cristallin (figure I.1), à une longue chaîne linéaire stéréorégularité, constituée d'un enchaînement de monomères formés de deux molécules de β -glucose dite **cellobiose** liée par des liaisons β - (1 $\rightarrow$ 4) -glucosidiques. Les groupements terminaux de cellulose sont des fonctions alcool dite extrémité non réductrice et aldéhyde dite extrémité réductrice [8].

**Figure I.1 :** Représentation schématique de la cellulose [8].

I-3. La cellulose microcristalline (CMC) :

I-3.1. Généralités :

La CMC est généralement isolé de diverses ressources celluloses par des traitements mécaniques, biologiques et chimiques [8]. Elle est obtenue en hydrolysant partiellement les régions amorphes de la cellulose naturelle (figure I.2). Elle se présente sous forme de poudre fine (figure I.3), blanche cristalline [9], inodore et insipide composée de particules poreuses [10]. Sa formule brute est $[C_6H_{10}O_5]_n$ avec $n \approx 220$ [11].

Le CMC présente plusieurs atouts, comme sa grande surface spécifique, son intoxicité, sa biodégradabilité et sa compatibilité avec les systèmes biologiques, ainsi que son inertie chimique et son caractère hygroscopique [9].

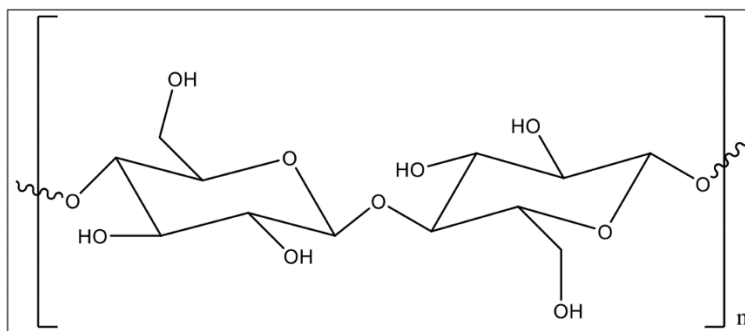


Figure I.2 : Structure moléculaire de la CMC [4].

I.3.2. Application de la CMC :

Elle est connue par ses diverses applications, non seulement en industrie pharmaceutique ou alimentaire mais aussi dans l'industrie cosmétique, plastique, biomédicale... :

-Industrie pharmaceutique : C'est l'un des excipients les plus importants pour la fabrication de comprimés grâce à ses excellentes propriétés de liaison à sec, permettant d'obtenir des comprimés de haute qualité par compression directe [12].

-Industrie alimentaire : antiagglomérant, épaississant, texturant, émulsifiant et agent de charge, ainsi que comme substitut de matière grasse [12].

-Cosmétique : comme agent de remplissage et de rétention de principes volatils [12].

- D'autres applications du CMC sont possibles, notamment dans les peintures, le papier et les textiles non tissés, les services pétroliers, la médecine et les composites, en raison de ses propriétés telles que sa résistance élevée, sa flexibilité et son rapport d'aspect [12].

I.4. Cellulose microcristalline silicifiée (SiCMC) :

La cellulose microcristalline silicifiée est un polymère co-traité [13] et multifonctionnel à haute fonctionnalité. Il s'agit d'un mélange physique synergique intime de deux composés, la cellulose microcristalline et le dioxyde de silicium. Cet excipient unique et novateur, pour la fabrication de comprimés, peut améliorer la capacité de liaison et conférer la résistance à la

compression souhaitée aux formulations de comprimés. Il ne nécessite aucun traitement complexe, ce qui le rend idéal pour la compression directe.

Les paramètres physiques : teneur en humidité, granulométrie, masse volumique apparente des deux produits (SiCMC et CMC) sont distinctes [14].

La cellulose microcristalline silicifiée présente les caractéristiques de l'ancienne cellulose microcristalline et du gel de silice en micro poudre : une fluidité élevée, un score élevé et d'autres avantages tels que la propriété de dispersion (figure I.4). Il existe également des particularités après la copolymérisation des deux : une bonne résistance à l'imprégnation dans l'eau, une grande dilatabilité et une bonne compressibilité. Ces performances lui confèrent une excellente aptitude au traitement des adjuvants pharmaceutiques [15].

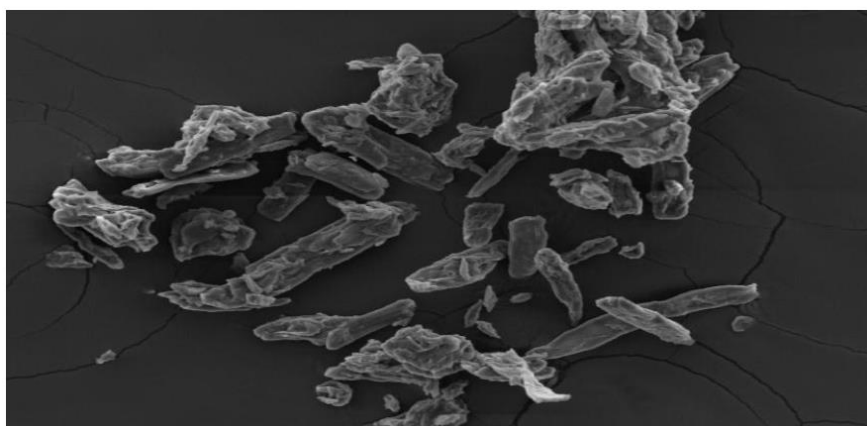


Figure I.3 : Image microscopique de la cellulose microcristalline [14].

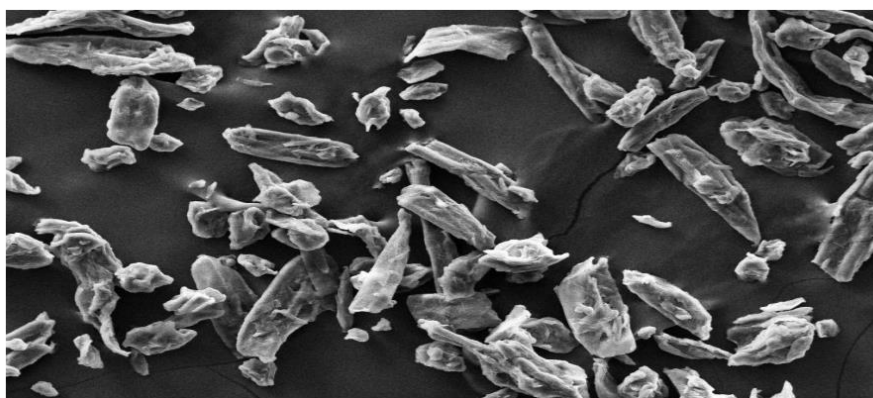


Figure I.4 : Image microscopique de la cellulose microcristalline silicifiée [14].

I.4.1. Application pharmaceutique de la SiCMC :

La CMC présente des difficultés lors de la compression directe, telles qu'une faible masse volumique apparente, une faible fluidité, une faible compactibilité et une sensibilité aux lubrifiants. C'est pourquoi la SiCMC a été développée pour surmonter ces difficultés. Cet excipient est reconnu pour sa fonctionnalité et sa polyvalence élevées. Il simplifie les processus de fabrication complexes et offre des avantages aux formulations médicamenteuses [16]. Il a été démontré que le SiCMC présente de nombreux atouts pharmaceutiques en termes d'écoulement

de la poudre, de résistance des comprimés, de sensibilité aux lubrifiants et de granulation humide [17].

I.4.2. Comparaison entre la CMC et la SiCMC dans les médicaments :

Tableau I.2 : Comparaison entre la cellulose microcristalline et la CMC silicifiée dans les formulations de médicaments [16].

Propriété	CMC	SiCMC
Apparence	Poudre cristalline généralement blanche, inodore	Soit une poudre de couleur blanche à blanc cassé, inodore, soit une substance fibreuse.
Solubilité	Insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques, contribuant à sa stabilité dans divers environnements	Soluble dans l'eau à des degrés variables, selon le degré de substitution. Cette solubilité rend le SiCMC polyvalent dans les applications aqueuses.
Structure chimique	Comprends de petites particules de cellulose cristalline caractérisées par un degré élevé de pureté.	Dérivé de la modification de la cellulose par des groupes carboxyméthyles. Cette altération de la structure chimique confère au SiCMC des propriétés uniques.
Taille des particules	Composé de petites particules uniformes présentant une structure cristalline. Bien que la taille des particules puisse varier, elle est généralement fine.	Présente une variabilité dans la taille des particules, mais est généralement plus fin que le CMC, ce qui contribue à ses attributs physiques distincts.
Densité apparente	Présente généralement une faible densité apparente, contribuant à sa nature légère	La masse volumique apparente du SiCMC peut fluctuer, tendant généralement vers une valeur supérieure à celle du MCC. Cette divergence influence la manipulation et le traitement de ces dérivés de la cellulose.
Application	Le MCC est couramment utilisé comme excipient pharmaceutique, agent de charge et liant dans les formulations de comprimés, tirant parti de sa stabilité et de sa faible hygroscopicité.	Le SiCMC remplit diverses fonctions comme épaississant, stabilisant et émulsifiant dans l'industrie agroalimentaire. De plus, sa capacité filmogène le rend précieux dans les formulations pharmaceutiques, élargissant ainsi son champ d'application.

I.4.3. Applications environnementale de SiCMC :

La cellulose microcristalline (CMC) a été largement étudiée comme bio polymère dans des applications géotechniques en raison de sa capacité à améliorer la résistance mécanique des sols tout en respectant les exigences environnementales. Bien que peu de recherches aient encore porté spécifiquement sur la version silicifiée (SiCMC) dans ce contexte, ses propriétés physiques améliorées suggèrent un potentiel prometteur dans les domaines de la stabilisation écologique des sols et de l'ingénierie géo environnementale [13].

I.5. Les silicates :

Les silicates, composés minéraux constitués d'oxygène et de silicium en abondance, sont les principaux composants minéraux de la croûte terrestre [18] ; par conséquent, la majeure partie des sols, des roches, des argiles et du sable relèvent de la classification des silicates [19].

Ces solides ioniques, dans lesquels des anions complexes tels que les tétraèdres SiO_2 ou leurs combinaisons, sont neutralisés par un nombre équivalent d'ions positifs, tels que le calcium et le magnésium ou d'autres ions [20].

Les différents types de silicate proviennent de divers empilements de tétraèdres de silicium-oxygène (un atome de silicium entouré de 4 atomes d'oxygène), pouvant être combinés entre eux dans une structure donnée [20].

I.6. Le sol-gel :

I.6.1. Définition :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution gélification » [21], c'est le processus par lequel un réseau est formé à partir d'une solution, via un changement progressif de précurseurs liquides en un sol puis en gel [22].

Avant de se transformer en gel, le système est à l'état liquide, composé d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Ce type de dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide est appelé un sol [23]. Ce procédé s'effectue dans des conditions douces, à des températures nettement plus basses. Cette méthode permet de contrôler la taille des clusters et des nanoparticules formées [24].

-Un sol : est une dispersion stable de particules solides dans un liquide. Le terme colloïdal précise que la taille de ces particules est comprise entre 1 et 1000 nanomètres, ce qui place les sols à mi-chemin entre les solutions moléculaires (particules < 1 nm) et les suspensions grossières (particules > 1000 nm) [24].

-Un gel : correspond à un réseau solide tridimensionnel étendu à travers une phase liquide. Lorsque la phase solide est constituée de particules colloïdales, on parle de gel colloïdal ; en revanche, si le réseau est formé de macromolécules, le gel est qualifié de polymérique [24].

I.6.1.1. Paramètres influençant la cinétique des réactions :**-La température :**

Ce facteur intervient dans les réactions d'hydrolyse et de condensation en augmentant les cinétiques de réaction, elle influence à la fois la préparation du sol, la formation du gel, et le vieillissement de la solution [23].

-Le pH :

Le pH de la solution influence différemment les deux étapes, l'hydrolyse et la condensation. Une catalyse acide accélère l'hydrolyse tandis qu'une catalyse basique augmente la vitesse de réaction de la condensation [25].

- Le choix de l'alcoxyde et l'effet de sa concentration :

Le choix du précurseur dépend à la fois de la réactivité de l'alcoxyde et de la nature du matériau à synthétiser. La concentration de la solution joue un rôle essentiel, notamment lors de l'étape de polycondensation. En effet, plus la solution est diluée, plus les molécules actives sont espacées, ce qui ralentit la formation du gel [21].

-Le solvant :

Les alcoxydes ne se mélangent pas à l'eau, il faut donc dissoudre les précurseurs dans un solvant miscible à l'eau, ou le catalyseur dans un solvant commun. L'idéal est d'utiliser l'alcool correspondant au groupe -OR de l'alcoxyde, pour éviter toute réaction entre les composants qui pourrait modifier leur vitesse. Ainsi, on commence généralement avec une solution alcoolique [25].

I.6.2 : Voies de synthèses de sol-gel :

Dans une préparation sol-gel, selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse : inorganique et organométallique [26].

a) Voie organique ou colloïdale :

Le précurseur utilisé est généralement un sel métallique, tel qu'un chlorure, un nitrate ou un oxychlorure, dissous dans une solution aqueuse. Cette dissolution induit des réactions d'hydrolyse successives, suivies d'une phase de condensation menant à la précipitation [27]. Cette voie est peu chère et est difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée [23].

La voie aqueuse conduit à la formation de gels composés de particules, appelées hydrogels, dont la morphologie est généralement bien définie. Sur le plan chimique, ces particules correspondent à des oxydes hydratés de type $\text{MO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [24].

b) Voie métallo-organique (polymérique) :

Elle permet d'obtenir des gels à partir d'alcoxydes métalliques en solution organique [26]. La précipitation se produit par le mélange en solution organique d'un précurseur organométallique avec l'eau. Ce qui conduit à une succession de réactions d'hydrolyse-condensation [27]. Cette

voie est relativement couteuse, mais elle permet un contrôle assez facile de la granulométrie [21].

Dans les deux voies, la réaction débute par une étape d'hydrolyse : l'ajout d'eau dans le cas de la voie alcoxyde, ou une modification du pH dans le cas de la voie inorganique, génère des hydroxydes métalliques. Cette étape conduit à la formation de groupes M-OH [21], suivie d'une condensation progressive aboutissant à la création de liaisons M-O-M [27].

I.6.3. Étapes de formation du sol-gel :

La formation d'un sol-gel repose sur une série de réactions chimiques (figure I.5) qui permettent de passer d'une solution liquide à un réseau solide. Ce procédé débute généralement par **l'hydrolyse** qui est une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alcoxydes puissent se condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter par des processus réactionnels équilibrés, en condition neutre. Cette étape est nécessaire pour donner naissance au groupement hydroxyle (-OH) [26].

Ces réactions d'hydroxydes participent ensuite à des réactions de **condensation** : les groupements (-OH) générés au cours de l'hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont se lier entre eux par une réaction de condensation. Celle-ci se poursuit jusqu'à la disparition totale des groupements -OH où -OR, au profit des pontages métal-oxygène-métal et conduit à une structure continue d'hydroxyles terminaux [26].

.Gélification :

La gélification est déterminée comme étant l'état de transition de la solution colloïdale, correspondant à l'instant (temps de gélification) pour lequel le réseau solide constitué est suffisamment rigide pour résister à la gravitation, alors que le film contient encore une fraction importante de solvants [23].

. Vieillissement du gel :

Une fois le gel formé, le système continue à évoluer par fixation progressive des espèces libres. A température ambiante. Ce phénomène peut se prolonger pendant des mois selon la valeur du pH, de la température et de la composition des gels [28].

-Séchage du gel :

Une fois le gel est obtenu, l'eau et l'alcool qui se trouvent dans les pores ne font pas partie du gel lui-même. Ils doivent être évaporés, on agit généralement par augmentation de la température [24].

1.6.4. Types de sol-gel :

- **Les Xérogels :** Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode présente une caractéristique principale de générer un effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants [27].

- **Les Aérogels** : L'aérogel, n'ayant subi aucune densification, est formé lors de l'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du "sol" au "gel", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation. Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels [23].

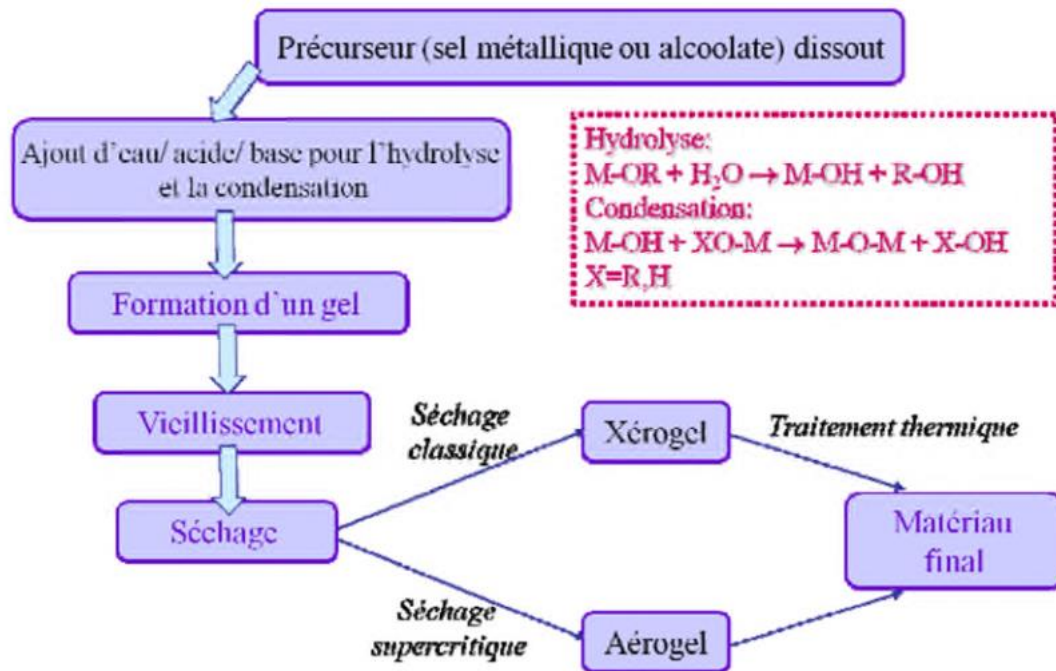


Figure I.5 : Schéma illustre les étapes de formations de sol-gel [21].

Les étapes d'hydrolyse et de condensation dans notre approche ont été effectuées à partir du silicate de sodium, représentant un précurseur inorganique ayant une solubilité dans l'eau. Le processus susmentionné est décrit comme une réaction chimique dans laquelle on obtient d'abord un hydrosol, puis un hydrogel.

- **L'hydrosol** : est une dispersion colloïdale de nanoparticules de silice dans un milieu aqueux. Il est généralement obtenu par acidification d'une solution de silicate de sodium. Cette réaction entraîne la formation et la stabilisation de particules de silice en suspension, qui, en s'agglomérant progressivement, favorisent la croissance de polymères de silice conduisant à la formation du gel de silice [29].

L'hydrosol se forme généralement à faible pH. Si les étapes de lavage ultérieures sont également réalisées à un pH relativement bas, le produit final présente alors une surface spécifique élevée ($> 700 \text{ m}^2/\text{g}$). Lorsque l'hydrosol cesse de s'écouler comme un liquide (temps de gélification), on parle d'hydrogel [29].

- **Hydrogel** : Les hydrogels sont des matrices polymères qui gonflent mais ne se dissolvent pas (à court terme) dans l'eau. Leurs propriétés de gonflement sont dues à la forte affinité thermodynamique de cette classe de matériaux pour le solvant lui-même. Ils peuvent absorber de 10 à 20 % (limite inférieure arbitraire) jusqu'à des milliers de fois leur poids sec en eau [30].

Les hydrogels peuvent être chimiquement stables ou se dégrader et finalement se désintégrer et se dissoudre. On les appelle gels « réversibles » ou « physiques » lorsque les réseaux sont maintenus ensemble par des enchevêtrements moléculaires et/ou des forces secondaires, notamment des forces ioniques, de liaisons hydrogène ou hydrophobes [30].

I.7. Procédés de microencapsulation :

I.7.1. Historique :

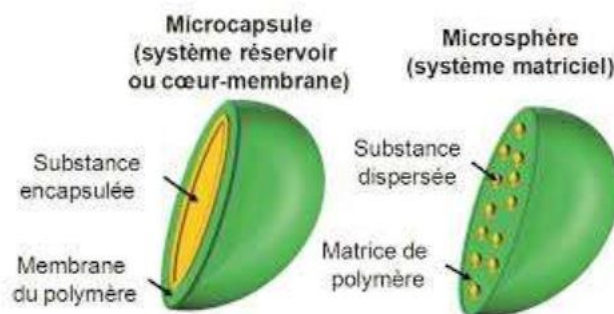
Les premières publications sur la microencapsulation et ses usages dans le domaine pharmaceutique datent des années 1930. C'est en 1931, que les chimistes Bungenburg de Jong et Kass ont mis en évidence le phénomène de coacervation, un phénomène physique permettant de réaliser des systèmes colloïdaux [31]. En 1940, GREEN et son équipe ont réalisés la première application industrielle des microparticules [32], ils ont encapsulé des particules de pigments dans des polymères naturels (protéine/ gélatine/ polysaccharide/ gomme arabique) par coacervation complexe [31].

Depuis, la microencapsulation a intéressé de nombreuses industries parmi lesquelles on peut citer les pharmaceutiques, les cosmétiques, l'agroalimentaire, l'agrochimie [33] et l'environnement.

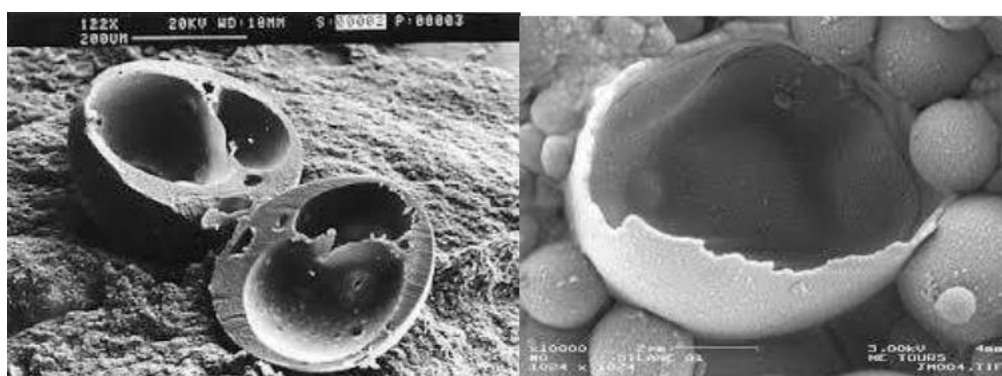
I.7.2. Définition :

La microencapsulation est un procédé qui consiste à piéger des particules micrométriques dans une coquille de polymère, qui à son tour les isole et les protège de l'environnement extérieur [32]. C'est une technique qui regroupe l'ensemble des procédures qui permettent la préparation de microparticules individualisées. Les microparticules se caractérisent par des dimensions comprises entre 1 μm et 1 mm, et intègrent typiquement entre 5 % et 90 % en masse de principe actif, en fonction de la formulation et de l'application visée [34]. Ils se présentent par deux types de morphologies : microcapsules et microsphères [35].

- ✓ **Microcapsules** : ce sont des réservoirs de taille microscopique entourés d'une paroi capable de contrôler la libération du système réservoir [36]. Elles sont constituées d'un cœur généralement huileux entourées par une mince paroi de polymère dont l'épaisseur n'excède pas quelques nanomètres, le principe actif généralement dissous dans le cœur huileux, mais peut aussi être partiellement adsorbé sur la surface des microcapsules [32].
- ✓ **Les microsphères** : elles sont de structures matricielles de forme sphérique, constituées de polymère de type (bio) dégradable. Dans le cas des microsphères, le principe actif est incorporé à l'intérieur d'un réseau polymère durant la formation des microsphères [32].



FigureI.6 : La morphologie des microparticules [37]



FigureI.7 : Image MEB de microsphères(a) et de microcapsules (b) [37].

I.7.3. Microparticule et ses composés :

Les constituants principaux d'une particule obtenue par microencapsulation sont la matière enrobante et la matière active :

- **La matière enrobante** : Le système d'enrobage joue un rôle central dans l'efficacité, la stabilité des microparticules et la protection de la substance active. Le choix des matériaux utilisés pour l'enrobage repose généralement sur leurs caractéristiques physico-chimiques (comme la stabilité, la sensibilité à l'humidité, le pH ou l'oxydation), ainsi que sur leurs propriétés thermiques et mécaniques. L'enrobage permet de modifier en profondeur les caractéristiques du produit encapsulé, notamment en masquant son goût ou son odeur, en modifiant sa texture de surface, sa solubilité, sa rhéologie, ou encore en transformant son état physique [38].

- **La matière active** : La substance active représente l'élément déterminant de l'usage fonctionnel des microparticules issues de la microencapsulation. La diversité des matières actives encapsulées est vaste, reflétant la multiplicité des applications visées. Parmi les composés couramment protégés figurent [39] :

- Les arômes, les huiles essentielles et les substances volatiles à caractère aromatique ;
- Les vitamines, telles que l'acide ascorbique (vitamine C) et l' α -tocophérol (vitamine E) ;

- Les lipides instables, en particulier les acides gras polyinsaturés, sensibles à l'oxydation
- Les composés à caractère acido-basique, comme l'acide citrique ou le bicarbonate de sodium ;
- Divers additifs alimentaires, notamment les colorants et conservateurs ;
- Des micro-organismes vivants (bactéries) et des enzymes ;
- Des principes actifs utilisés dans le domaine pharmaceutique ;
- Des agents actifs destinés à des formulations cosmétiques ;
- Des minéraux essentiels, tels que les sels de calcium ou de fer [39].

I.7.4. Les différents procédés de la micro encapsulation :

Les procédés de micro encapsulation sont variés ; il existe plusieurs classifications de ces techniques. Elles peuvent être classées selon l'utilisation ou non de solvants organiques, selon le coût énergétique des techniques ou encore selon leur application dans un domaine ou un autre [38], une classification intéressante tenant compte du principe de la micro encapsulation, permet de répartir les procédés de micro encapsulation en trois groupes : procédés physico-chimiques, procédés chimiques, procédés mécaniques [32].

I.7.4.1. Procédés physico-chimiques :

Les procédés physico-chimiques sont basés sur les variations de solubilité et les conditions de précipitation des agents enrobant [38]. Elles reposent principalement sur deux types de mécanismes :

♦ Le premier consiste à modifier la solubilité du polymère pour provoquer sa précipitation et former une membrane autour de l'actif. Cela peut se faire par ajout de non-solvant, incompatibilité entre polymères (coacervation simple), ou variation de pH ou température favorisant l'interaction de polymères opposés (coacervation complexe) [34].

I.7.4.1.1. La coacervation :

La coacervation, souvent appelée « séparation de phases », est considérée comme une véritable technique de microencapsulation, car le matériau central est entièrement piégé par la matrice. Cette technique implique la précipitation ou la séparation d'une phase colloïdale d'une phase aqueuse [40].

La microencapsulation par coacervation consiste à provoquer la précipitation de la matière enrobante par séparation de phase autour de la matière active. Une particule de type microcapsule est alors formée. Cependant, quand la quantité de matière active dans le milieu est très faible par rapport au coacervat, les particules peuvent s'agréger et donc former une microsphère. Deux types de coacervation sont connus [38] :

► La coacervation complexe :

En effet la structure de coacervat est « complexe » puisqu'elle comprend deux polymères [32]. La coacervation complexe est définie comme une séparation de phase liquide-

liquide dans un système colloïdal, induite par des interactions électrostatiques entre deux polymères de charges opposées [41], déclenchée par une modification du pH du milieu aqueux. Lorsque la substance à encapsuler, qu'elle soit liquide ou solide, est dispersée dans une solution contenant les deux polymères, l'ajustement du pH permet d'équilibrer les charges positives du premier polymère avec les charges négatives du second. Cette neutralisation partielle induit une attraction électrostatique entre les deux polyélectrolytes, conduisant à la formation d'un coacervat mixte. Les gouttelettes de ce coacervat viennent alors s'adsorber à la surface de la matière active, formant progressivement une couche d'enrobage continue autour de celle-ci [38].

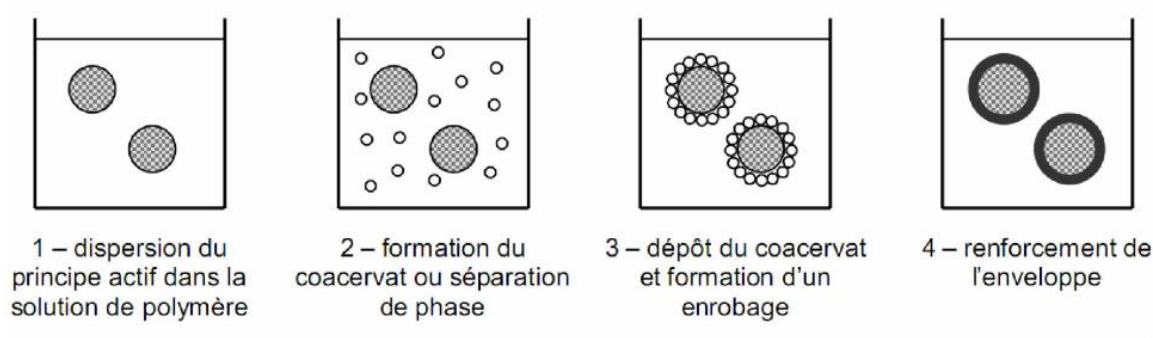


Figure I.8 : Principe de l'encapsulation par coacervation complexe [42].

► Coacervation simple :

La coacervation simple repose sur les interactions de répulsion entre des solutés polaires et apolaires, dont l'un est nécessairement un polymère. Ce phénomène est induit par une désolvatation directe du polymère, déclenchée par une variation de pH ou de température, ou encore par l'ajout d'un non-solvant ou d'un électrolyte. Les étapes du procédé sont similaires à celles observées lors de la coacervation complexe. L'un des atouts majeurs de cette technique réside dans la possibilité d'utiliser aussi bien des polymères hydrophobes que des polymères hydrophiles, puisque le coacervat peut se former en milieu aqueux ou organique. Les particules obtenues par coacervation présentent des tailles allant de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres, avec un taux d'encapsulation pouvant atteindre jusqu'à 90 % [38].

♦ Le second mécanisme repose sur un changement d'état du matériau d'enrobage, comme sa fusion puis solidification, suivi éventuellement d'un renforcement de la membrane par dépôt successif de couches de polymères chargés (technique des couches poly électrolytiques) [34].

I.7.4.1.2. Evaporation de solvant :

La méthode de microencapsulation par évaporation de solvant repose sur l'évaporation de la phase interne d'une émulsion sous agitation. Cette technique est le plus souvent utilisée dans le domaine de la pharmacie pour la production et la libération contrôlée de médicaments [39]. Les étapes du procédé peuvent être résumées comme suit :

Dans un premier temps, un polymère hydrophobe servant de matériaux d'enrobage et dissout dans un solvant organique volatile. La substance active a encapsulé est ensuite incorporé à cette solution, soit par dissolution soit par dispersion. La phase organique obtenue est ensuite

émulsionnée, sous agitation, dans une phase aqueuse contenant un agent tensioactif. Une fois l'émulsion formée, le solvant organique s'évapore progressivement par diffusion dans la phase aqueuse, ce qui entraîne la précipitation du polymère sous forme de microsphères [43].

Les microparticules obtenues sont généralement de type matriciel. Ce procédé présente quelques limites : les microsphères fabriquées peuvent contenir des traces non négligeables de solvant organique et le recyclage du solvant peut être difficile à l'échelle industrielle. Le taux de matière active dans les microparticules obtenues par ce procédé est compris entre 30 % et 40 %, et le rendement (efficacité) d'encapsulation peut atteindre 100 %. La taille des particules produites est de 0,5-200 μm [38].

I.7.4.1.3. Gélification :

Ce procédé, également connu sous le nom de hot melt [43], repose sur la fusion du matériau d'enrobage [32]. La substance active à encapsuler y est incorporée par dissolution ou dispersion. Le mélange fondu est ensuite émulsionné dans une phase dispersante maintenue à une température supérieure à la température de fusion (T_f) du matériau d'enrobage. Cette phase est choisie de manière à ne pas interagir avec la substance active : de l'eau distillée est utilisée lorsque celle-ci est lipophile, tandis qu'une huile de silicone convient aux substances hydrosolubles. La solidification des globules formés dans l'émulsion est obtenue par un refroidissement rapide du milieu [43].

La taille des particules obtenues varie entre quelques dizaines et quelques centaines de μm et le chargement des microparticules en matière active est autour de 20 % [39].

I.7.4.2. Procédés mécaniques :

Les procédés mécaniques, plutôt répandus dans l'industrie agro-alimentaire, s'apparentent souvent aux techniques d'enrobage. Les deux principales techniques sont celle par lit d'air fluidisé et celle par nébulisation ("spray-drying") [42]. Ils sont basés sur le séchage ou la solidification de gouttelettes contenant tous les constituants de la future particule [34]. La formulation des matières sera pulvérisée de sorte que la matière active soit encapsulée [32].

I.7.4.3. Procédés chimiques :

Contrairement aux deux autres classes de techniques qui utilisent des agents enrobant préformés tels que des polymères ou des lipides, les procédés d'encapsulations chimiques reposent sur la formation in situ du matériau enrobant. Les composés de bases sont des monomères [32]. Elle consiste en la polymérisation autour de la matière active (pure ou en solution) d'un ou plusieurs monomères conduisant à la formation in situ d'une membrane de protection. Plusieurs types de polymérisation peuvent être envisagés : polycondensation, polymérisation radicalaire ou anionique [38].

.8. Les formes galéniques :

- **Les formes galéniques semi-solides** : Mousse, pommade, crème, gel, pâte... [44]
- **Les formes galéniques liquides** : Solution, sirop, suspension, émulsion, collutoire, Gargarisme, lotion... [44]

• **Les formes galéniques solides** : Poudre, granulé, sachet de poudre, cachet, capsule dure (gélule), capsule molle, comprimé, lyophilisat oral, pâte officinale, pastille, tablette, pilule, sphéroïdes, suppositoire, implants, formes adhésives cutanées et dispositif transdermique... [44]

I.8.1. Les gélules :

Les gélules, également appelées capsules (du mot latin capsula qui signifie contenant) [45], Ce sont des préparations solides constituées d'une enveloppe dure ou molle, de forme et de capacité variables, contenant généralement une dose unitaire de principe actif. Ce sont des préparations unidoses destinées à l'administration orale [46], Le contenu des gélules peut être solide, liquide, ou de consistance pâteuse [45].

Les gélules se présentent sous la forme d'une enveloppe rigide préfabriquée composée de deux éléments cylindriques à extrémité hémisphérique : la tête, ou coiffe, et le corps, qui sert de réservoir. Ces deux parties s'emboîtent l'une dans l'autre, un léger renflement assurant leur verrouillage une fois la gélule remplie, afin d'éviter toute ouverture accidentelle. Les laboratoires spécialisés proposent ces gélules en différentes tailles, allant de la taille triple zéro, la plus grande, à la taille numéro cinq, la plus petite [46] (figure I.9)

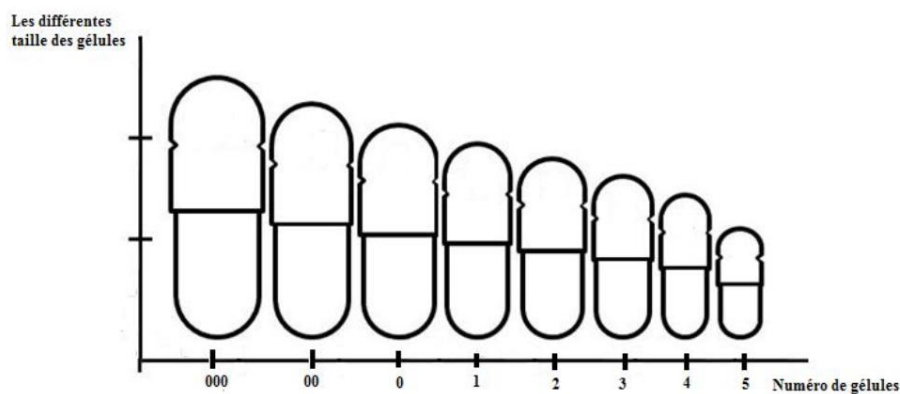


Figure I.9 : Les différentes tailles de gélules [46].

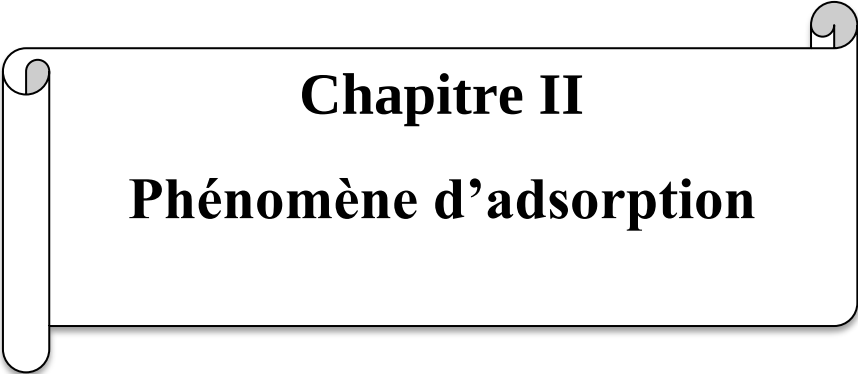
La forme galénique de la gélule présente de nombreux avantages, notamment en ce qui concerne l'acceptabilité du traitement par le patient. En effet, de nombreux principes actifs possèdent un goût ou une odeur désagréable. La gélule permet de masquer ces caractéristiques organoleptiques, facilitant ainsi la prise du médicament. Elle est également appréciée pour sa facilité d'administration, ce qui favorise l'observance thérapeutique. Par ailleurs, il est possible de fabriquer des gélules gastro résistantes afin de protéger les principes actifs de l'acidité de l'estomac ou de retarder leur libération. Cela s'obtient par des trempages successifs dans un film d'enrobage, généralement à base de dérivés phtaliques ou acryliques. En plus de conférer une résistance gastrique, ce film permet de sceller efficacement les deux parties de la gélule [46].

Références chapitre I

- [1] : B. Boubkeur Seddik, A.Salima, «Etude de la morphologie et des propriétés thermiques et mécaniques des mélanges PLA /PCL en présence de deux argiles : C30B et C15A», Mémoire de master, université de Bejaia, 2013.
- [2]: C.Manas, «Introduction to polymer science and chemistry: A Problem-Solving Approach». 2nd edition., CRC Press, 2013.
- [3]: S.Galina et al, « Natural and Synthetic Polymers for Biomedical and Environmental Applications», Polymers 2024, 16, 1159.
- [4]: H.Zhang et al, «Developing natural polymers for skin wound healing», Bioactive Materials, 33 (2024) 355–376.
- [5]: C.Ariane,« La modification chimique en surface de la cellulose microcristalline et son application dans les composites de polyéthylène », Mémoire de maîtrise , Sherbrooke Québec Canada, 2016.
- [6]: A.Celia, L.Hanane, «Elaboration et caractérisation des matériaux composites a base polypropylène et de la cellulose extraite a partir de Luffa par voie chimique», Mémoire de master, université de Bejaïa, 2021-2022.
- [7] : F. N.Z.Benabid, F.Zouai, « Natural polymers : cellulose, chitin , chitosan, gelatin, starch, Carra Geenam, Xylan and dextran», Algerian journal of Natural Products, université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie, 2016.
- [8] : D.Ikram , B.Meriem, «Caractérisation des composites Pani-cellulose microcristalline analyse thermique mesure texturales et morphologiques », Mémoire de master, centre université Belhadj Bouchaib D'Ain Temouchent,2020.
- [9] :C.Imane, « Extraction et caractérisation de cellulose microcristalline (MCC) a partir des fibres du palmier dattier », Mémoire de master, université de Mohamed El Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj, 2024.
- [10] :H.Lynda, S.Bouhi, «Elaboration et caractérisation des matériaux composites à base d'une matrice thermodurcissable et de cellulose microcristalline », Mémoire de master, université de Bejaia, 2021/2022.
- [11] : B. Fatima Zohra, S. Amel, « Synthèse, caractérisation et application des bio composites a base de polysaccharides et pouzzolane Algérienne », Mémoire de master, université Ain-Temouchent-Belhadj Bouchaib, 2023/2024.
- [12]: H. Sherif, « Microcristalline cellulose : Its processing and pharmaceutical specifications », Biocristals journal, Vol 1 ; Issue 1, Mars 2016.
- [13]: T. Monika et al, « Silicified microcrystalline cellulose, modern co-processed excipient for low dose solid dosage forms », Recherche gate, volume 5, Issue 1 722-731, 2018.
- [14]: S. Jilika et al, « Effect of bulk Density on tensile strength of tablets prepared by using HiCEL™ MCC and HiCEL™ SMCC », word journal of pharmaccutical research, volume6, Issue 10. 841-852, 2017, India.
- [15] : Shenzhen Guo Yuan Guo Yao Co, « Procédé de préparation de cellulose microcristalline silicifiée pharmaceutique par la méthode de l'hydrosol de silice », publier le 8/2/2017.
- [16]: Cellulose Ankita. "Microcrystalline Cellulose and Silicified MCC: Comparison in Drug Formulations." Cellulose Ankita, <https://www.celluloseankit.com/microcrystalline-cellulose-and-silicified-mcc-comparison-in-drug-formulations/>. Accessed 9 June 2025.

- [17]: T.Mike et al, « Physicochemical comparison between microcrystalline cellulose and silicified microcrystalline cellulose », Article in International Journal of Pharmaceutics · July 1998.
- [18]: B. Dutrow, De Cornelis Klein, « Mineral science », the 3rd edition, version 3, 704 pages, 2007.
- [19]: D. William Callister, « Materials science and engineering »
- [20]: Jastrzebski, Zbigniew D, « The nature and properties of engineering materials », 2^{ed} edition, Publié en 1977, New York, Toronto.
- [21] : S. Yasmine, A. Kenza, « Synthétisation de la poudre d'alumine par le procédé par sol-gel », Mémoire de master, université de Bejaia, 2020/2021.
- [22] : D. Leila, M. Naouel, « Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par procédés biologiques combinés au procédé sol-gel », Mémoire de master, université de Bejaia, 2018/2019.
- [23] : M.A. Riad, « Préparation et caractérisation du xérogel monolithique de silice par voie sol-gel », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2016.
- [24] : A. Kamel, « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des gels d'oxydes de Titane (TiO₂) nanostructurés : application en photocatalyse », Thèse doctorat, Université 8 mai 1945 Guelma, 2018.
- [25] : K. Radia, « Comportement thermique et rhéologique d'un verre de silice obtenu par la méthode sol-gel », Mémoire de master, Université de Boumerdes, 2005.
- [26] : H. Mélia, I. Aziza, « Etude de l'activité de la pepsine immobilisée sur du gel de silice », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2018/2019.
- [27] : A. Fariza, A. Laldja, « Elaboration et caractérisation des aérogels monolithique de ZnO : Ag/SiO₂ par voie sol-gel », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2014.
- [28] : S. Sebastian, « étude électrochimique des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels », pour obtenir le grade : docteur de l'école normale supérieure de Cachan, 2023.
- [29] : A. A. Hfiz et al, « Synthesis of quality silica-gel optimization of parameters », Journal of faculty of engineering technology, 2009.
- [30] : C. Naziha et al, « History and applications of hydrogels », Journal of biomedical sciences, Vol 4 No 2 : 13, 2015.
- [31] : B. Sarah, B. Sanna, « Encapsulation des médicaments par gélification ionique : Aperçu bibliographique. Application à la vitamine C », Mémoire de master, Université–Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib, 2021/2022.
- [32] : Z. Mounia, « Formulation des microcapsules a libération prolongée a base de principe actif très peu soluble ou insoluble et caractérisation biopharmaceutique », Mémoire de master, Université de Blida 1, 2013/2014.
- [33] : G. Stéphane, « Microencapsulation d'un diisocyanate et d'un phosphate d'ammonium Application : élaboration d'un système polyuréthane monocomposant a propriété retardatrice de flamme pour l'enduction textile », Thèse de doctorat, Université de science et technologie de Lille, 2002.
- [34]: B. Khaled, B.Mohamed, « étude de libération des principes actifs à travers une microsphère su poly (-3-hydrox butyrate-co-3-hydroxy valérate) », mémoire de master, université Ibn-Khaldoun-Tiaret, 2018/2019.

- [35] : C. Zahra, « encapsulation d'un complexe oxometallique », mémoire de master chimie moléculaire, 2010.
- [36]: L. Melina et al, « microparticules, microspheres and microcapsules for Advanced drug delivery », article belongs to « new insights into drug delivery and absorption »,2019.
- [37] : M. Ouassila, R. Souhila, « étude d'un procédé de micro encapsulation d'un principe actif par évaporation du solvant », mémoire master, université Bejaia, 2019/2020.
- [38] : N. Alla, « étude et fonctionnalisation de protéines végétales en vue de leur application en microencapsulation », Thèse doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [39] : B. Messaouda, B.Fatima Zohra Imen, «Contrôle de libération à partir des microparticules préparées et caractérisées», mémoire master Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 2017.
- [40]:A.POSHADRI, A.KUNA, «MICROENCAPSULATION TECHNOLOGY: A REVIEW», J.Res. ANGRAU 38(1)86-102, 2010.
- [41] :D.ACH, « Microencapsulation par coacervation complexe des protéines du lactosérum et de la gomme d'acacia », thèse de doctorat, 'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1,2014.
- [42] :F.HADRIA, «ÉTUDE DE LA MICROENCAPSULATION ET CARACTERISATION D'UNE PEINTURE», mémoire de Magister, Université 08 mai 1945 Guelma, 2010.
- [43] : Z. Nouha Nardjes, B.Djihad, « Encapsulation de molécules biologiquement actives dans des systèmes complexes à base de biopolymères », mémoire master, université frères Mantouri Constantine1, 2022.
- [44] : S.Nesrine, T,Koceila, « Simulation du procédé de préparation du sirop vitamine C sous Aspen Plus », mémoire master université Bejaia, 2021.
- [45] : L.David, «Étude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques », thèse doctorat Université de Nantes, 2007.
- [46] : G.Clémentine, « Validation d'une méthode de fabrication de gélules », Thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2014.



Chapitre II

Phénomène d'adsorption

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'adsorption d'un colorant, en présentant les mécanismes impliqués ainsi que les différentes isothermes et cinétiques d'adsorption.

II. Phénomène d'adsorption :

II.1. Généralités :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois en 1881 par Kayser pour décrire et établir une différenciation entre la condensation d'un gaz à la surface et son adsorption [1]. Processus dans lequel une molécule de gaz se pénètre dans le solide sans interagir [2].

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, il est largement utilisé pour la dépollution et la purification [3] comme l'élimination des polluants organiques tels que les colorants, il a également une applicabilité large dans le traitement d'eaux résiduaires [1].

II.2. Définition du processus d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière [4] par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) [5] se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [4].

L'adsorption dépend à la fois de cette interface et des propriétés physicochimiques de l'adsorbat, elle est favorisée si la masse moléculaire de la molécule adsorbée est élevée et si la taille des grains de l'adsorbant est faible [6]. Le phénomène inverse par lequel les molécules de détachent est la désorption [7].

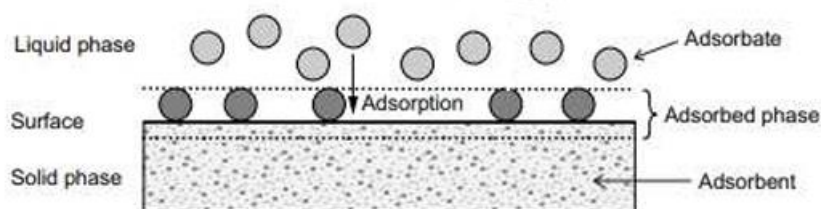


Figure II.1 : Schéma explicatif du phénomène d'adsorption [8].

II.3. Types d'adsorption :

L'adsorption peut être physique ou chimique en fonction de la nature des interactions se produisant entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant [9], ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide [2].

II.3.1. Adsorption physique :

L'adsorption physique est causée essentiellement par des forces intermoléculaires, telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les interactions électrostatiques [10], elle est réalisée à basse température et se produit sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbât [9] et peut se faire en monocouche ou multicouche [11]. C'est un processus instantané [12], réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée [13]. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 40 kJ/mol et offre des caractéristiques tout à fait intéressantes pour l'étude de la texture des solides par adsorption [14].

II.3.2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique résulte de l'établissement de liaisons entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant qui sont beaucoup plus grandes que celles d'attraction de Van Der Waals. Ces liaisons sont de nature covalente, ioniques ou métalliques [10, 15,1]. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées [15]. Ce type d'adsorption est irréversible, se développe à haute température et met en jeu une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption celle-ci est comprise entre 100 et 400 KJ/mol [16, 2].

II.4. Facteurs influençant l'adsorption :

Plusieurs facteurs influencent l'efficacité du processus d'adsorption, parmi eux : les caractéristiques de l'adsorbant et l'adsorbât, ainsi que les conditions opératoires, qui ont un impact déterminant sur la performance et la dynamique du processus d'adsorption [2,17].

II.4.1. Caractéristiques de l'adsorbant : La polarité, le volume des pores, la surface spécifique, la porosité et la nature des groupements fonctionnels de surface sont autant de caractéristiques de l'adsorbant [15, 2].

♦**Surface spécifique :** La surface spécifique ou aire massique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), est la surface réelle d'un adsorbant accessible aux molécules, elle comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [14]. L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique [15]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant [18].

♦**Polarité :** En général, les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, les solides non polaires, tels que le charbon, préfèrent des substances non polaires [19].

♦ **La structure de l'adsorbant :** il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption [20]. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé [12].

♦ **La porosité :** La porosité est liée à la distribution de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [15]

II.4.2. Caractéristiques de l'adsorbat : Polarité, solubilité (moins une substance est soluble plus elle est adsorbée) et le poids moléculaire (un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbât) [1].

II.4.3. Les conditions opératoires : Désigne l'ensemble des paramètres physiques ou chimiques dans lequel se déroule le processus, tels que [21] :

- La température
- Le pH du milieu
- La concentration en adsorbant ou adsorbât
- Vitesse d'adsorption
- Le temps de contact adsorbat-adsorbant
- La concentration en adsorbat et adsorbant

II.5. Cinétique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption se déroule en plusieurs étapes successives impliquant des processus de diffusion, ces étapes contrôlent la vitesse globale du processus. Celui-ci peut être divisé en quatre étapes principales [2, 8] :

- 1 : Transport externe : diffusion de l'adsorbable dans la phase liquide jusqu'à la pellicule liquide stationnaire qui entoure la surface de l'adsorbat [22]
- 2 : Transfert de masse externe impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant [10] ;
- 3 : Transfert de masse interne : la diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant [10].
- 4 : Adsorption des réactifs dans les sites actifs de l'adsorbant [10].

Il est généralement admis que la première et la quatrième étape sont très rapides et que la vitesse totale du processus d'adsorption est déterminée par la diffusion sur film et/ou intra particulaire [8].

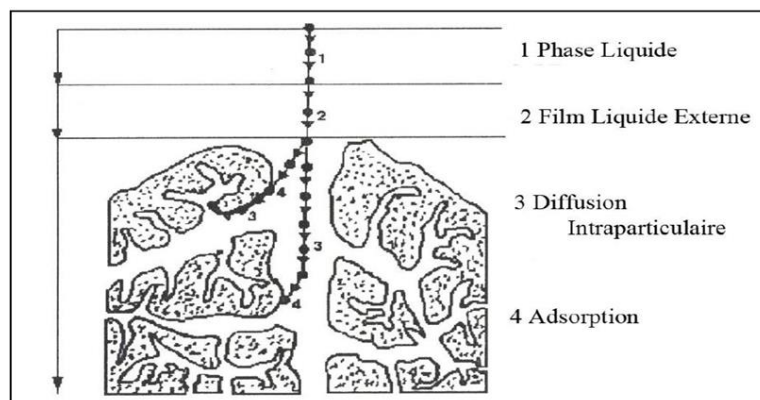


Figure II.2 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [23].

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant [24]. L'étude de l'adsorption d'un point de vue cinétique peut conduire à une meilleure compréhension du mécanisme du processus [15].

Pour comprendre les caractéristiques détaillées du processus d'adsorption, différents modèles cinétiques sont généralement appliqués, à savoir le pseudo-premier ordre, le pseudo second-ordre, le modèle cinétique de sorption de Weber et Morris, etc (modèle de diffusion intra particulaire) [8].

II.5.1. Modèles basés sur la réaction

II.5.1.1. Modèle pseudo premier ordre :

Le modèle pseudo-premier-ordre a été établi par Lagergren en 1898, utilisé pour décrire l'adsorption en système liquide-solide [10]. Il a supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible, la loi de vitesse s'écrit [25]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{eq (II.1)}$$

Où :

q_t : représente la capacité d'adsorption au temps t en (mg/g)

q_e : représente la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

k_1 : la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1})

En appliquant les conditions limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, puis en intégrant l'équation (Eq I.1), nous obtenons :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t \quad \text{eq (II.2)}$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue permettent de calculer la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la constante de vitesse du premier ordre (k_1) [26].

I.5.1.2. Modèle pseudo deuxième ordre :

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [1]. Il est basé sur l'hypothèse que l'étape limitant la vitesse est la sorption chimique ou la chimisorption et prédit le comportement sur toute la plage d'adsorption contrairement au modèle cinétique pseudo premier ordre qui est généralement applicable que dans les premières 20-30 min du processus d'adsorption [8]. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{eq (II.3)}$$

q_e et q_t : représentent respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et au temps t en (mg/g)

k_2 : est la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre

En intégrant l'équation pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_e$ à $t = t$, on trouve :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{eq (II.4)}$$

Ou bien :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t. \quad \text{eq (II.5)}$$

II.5.2. Modèle basé sur la diffusion :

II.5.2.1. Modèle de diffusion intra particulaire :

Le modèle de diffusion intra-particule est proposé par Weber et Morris, il fait référence au mouvement de l'adsorbat à l'intérieur de l'adsorbant [10], elle est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption [18]. Ce modèle est présenté comme suit :

$$q_t = K_{int} t^{0.5} + \delta \quad \text{eq (II.6)}$$

Ou :

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g) ;

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g) ;

δ : valeur liée à l'épaisseur de la couche limite ;

t : temps (min)

La constante k_{int} est déduit de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

II.6. Equilibre d'adsorption-isotherme d'adsorption :

Pour décrire les performances d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés [27] : Les isothermes d'adsorption qui sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre si l'adsorbat en phase liquide, ou en fonction de la pression à l'équilibre si l'adsorbat en phase gazeuse [28].

La quantité du soluté adsorbée est calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad \text{eq (II.7)}$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

V : volume de la solution (ml)

m : masse de l'adsorbant (g)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât (mg/l)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l)

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbât et l'adsorbant et permet d'évaluer la capacité maximale d'adsorption, des informations utiles sur les propriétés de surface, le volume et la taille des pores ainsi que la chaleur d'adsorption [29].

II.7. Classification des isothermes d'adsorption :

Giles et al ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) [6]. (Figure I.12)

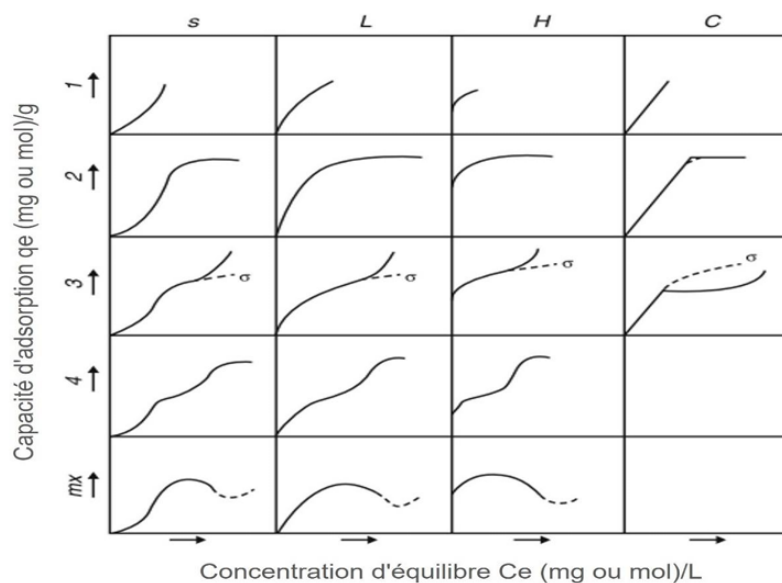


Figure II.3 : Classification des isothermes selon Giles et les différentes courbes des isothermes d'adsorption [10]

II.7.1. Isotherme de type L (Langmuir) :

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles [28]. Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [30]. Ils sont les plus commune et est identifiée par la formation d'une monocouche d'adsorbât sur la surface de l'adsorbant [24].

II.7.2. Isotherme de type S :

La courbe est sigmoïdale est elle représente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [31].

II.7.3. Isotherme de type H :

Les courbes de type H, également connues sous le nom d'isothermes à haute affinité, c'est un cas particulier de l'isotherme de type L, ils diffèrent en ce qui concerne leur point de départ sur la courbe d'équilibre [28, 8]. La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [6].

II.7.4. Isotherme de type C :

L'isotherme de type-C décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant, c'est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant pour n'importe quelle concentration [16].

II.8. Modélisation des types d'adsorption :

Plusieurs modèles mathématiques pour illustrer les isothermes ont été élaborés. Les modèles de Langmuir et de Freundlich, couramment utilisés, se distinguent par leur simplicité mathématique et leur capacité à illustrer de manière précise les isothermes d'adsorption en phase aqueuse dans la plupart des situations.

II.8.1. Modèle de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir a été initialement développée pour les interactions gaz–solide, mais il est également utilisé pour divers adsorbants. C'est un modèle empirique basée sur des principes cinétiques c'est-à-dire que les vitesses d'adsorption et de désorption à la surface sont égales [32], décrit quantitativement la formation d'une monocouche adsorbée sur la surface externe de l'adsorbant [33]

L'isotherme de Langmuir peut être exprimée comme suit :

$$q_e = \frac{k_l \cdot C_e \cdot q_{max}}{1 + K_l \cdot C_e} \quad \text{eq (II.8)}$$

Avec : q_e : quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg.L⁻¹) ;

K_l : constante de Langmuir relative à l'énergie libre d'adsorption (L. mg⁻¹) ;

q_{max} : capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) ;

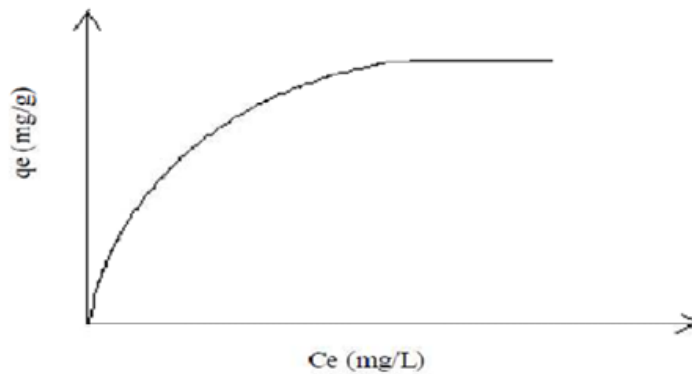


Figure II.4 : Représentation de l'isotherme de Langmuir [18]

Des développements de l'équation (II.8) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, deux sont très couramment utilisées :

Tableau II.1 : Formes linéaires du modèle de Langmuir [34]

	Equation non linéaire	Equation linéaire	Tracé
Langmuir I	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$1/q = (1/K_L q_{\max}) 1/C_e + 1/q_{\max}$	$1/q_e$ vs $1/C_e$
Langmuir II		$C_e/q_e = 1/K_L q_{\max} + (1/q_{\max}) C_e$	C_e/q_e vs C_e

Un paramètre important lié au modèle de Langmuir est le facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, noté R_L , qui est utilisé pour vérifier si l'adsorption du tensioactif est favorable ou défavorable. Mathématiquement, il peut être exprimé comme suit : [32]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{eq (II.9)}$$

En général : $R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;

$R_L \sim 1$: indique que l'adsorption est irréversible ; $R_L = 1$ indique que l'isotherme de l'adsorption est linéaire ; et $R_L > 1$ correspond à une adsorption défavorable.

II.8.2. Modèle de Freundlich :

Contrairement à l'isotherme de Langmuir, ce modèle empirique peut être utilisé pour l'adsorption en multicouches sur sites hétérogènes [32]. C'est un modèle applicable aux solutions à faibles concentration. Il admet que l'énergie d'adsorption varie selon le site mis en jeu et donc la surface de l'adsorbant n'est pas énergiquement uniforme [2].

Le modèle mathématique est représenté comme suit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(II.10)}$$

K_F : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide [(mg. g⁻¹) (l.mg⁻¹)^{1/n}]

n : constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption

La forme exploitée est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e [35] :

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (\text{II.11})$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. Les coefficients K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme [14]. K_F donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsqu'il augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi [18].

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales sur les mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [18] :

Tableau II.2. Intensité d'adsorption

Cas	Type de l'isotherme
$1/n > 1$	S
$1/n \ll 1$	H
$1/n < 1$	L
$1/n = 1$	C

n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.

n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.

n est inférieur à 1, l'adsorption est faible.

II.9. Adsorbants :

Un adsorbant est un matériau solide qui permet aux molécules liquides ou gazeuses de se fixer à sa surface. [35]. Les matériaux solides utilisés comme adsorbants peuvent présenter une large variété de formes chimiques et de structures géométriques de surface. Cela se reflète dans la diversité de leurs applications industrielles ou de leur utilité en pratique de laboratoire. Les adsorbants peuvent être classés en cinq catégories [36] :

1/les matériaux naturels : tels que la sciure de bois, le bois, la terre à foulon ou la bauxite

2/Les matériaux naturels traités : pour développer leur structure et leurs propriétés, tels que les charbons activés, l'alumine activée ou le gel de silice

3/Les matériaux manufacturés :(fabriqué industriellement) comme résines polymériques, les zéolithes ou les aluminosilicates.

4/ les déchets solides agricoles et les sous-produits industriels : tels que les noyaux de dattes, les boues rouges.

5/Les biosorbants (non conventionnels) : Tels que la chitine, les champignons, La cellulose...

La cellulose et ces dérivées (comme le CMC) sont des matières premières peu coûteuses, largement disponibles, non toxiques, biodégradables et renouvelables. Ils peuvent éliminer efficacement les ions métalliques, certaines composées organiques, l'adsorption de colorants. Cependant, la plupart d'entre eux ont une faible capacité d'absorption, caractéristique qui limite le développement de la classe des adsorbants renouvelables [37].

II.9.1. Thermodynamique d'adsorption :

L'étude thermodynamique permet de tirer plusieurs informations en quantifiant les fonctions thermodynamiques suivantes : l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution. Il est donné par la relation suivante [26]:

$$K_d = \frac{qe}{Ce} \quad (II.12)$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constante est défini comme suit en fonction des variations d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (II.13)$$

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d \quad (II.14)$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (II.15)$$

L'enthalpie libre standard est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard par la formule suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (II.16)$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (II.17)$$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard (ΔS°) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté - groupements de surface du solide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard (ΔH°) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endo-thermicité du processus d'adsorption. La valeur de ΔG° nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption [26].

- ΔH : Enthalpie (cal/mole).

- ΔS : Variation de l'entropie (cal/mole.K).
- T : Température absolue (K).

II.10. Les colorants :

II.10.1. Généralités :

L'utilisation des colorants dans la vie humaine remonte à l'Antiquité. Les populations primitives utilisaient les peintures pour des décorations corporelles. À cette époque, les matières colorantes étaient d'origine naturelle, extraites soit de végétaux, comme l'indigo, soit d'animaux, comme le carmin issu de la cochenille [38].

Aujourd'hui, l'industrie des colorants constitue un domaine essentiel de la chimie. Les colorants sont utilisés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères [39].

Un colorant est défini comme une substance capable de teindre durablement un matériau. Il possède des groupements appelés : chromophores et d'autres appelés auxochromes qui sont des radicaux salifiables : acides (COOH , SO_3H) ou basiques (NH_2 , NHR , NR_2) [40, 41].

Les matières colorantes se distinguent par leur capacité à absorber sélectivement la lumière dans le spectre visible (380-750 nm), ce qui génère la couleur observée par réflexion, transmission ou diffusion. Cette propriété est due aux groupes chromophores (responsables de la couleur) présents dans la molécule appelée chromogène. Plus un chromophore cède facilement un électron, plus la couleur est intense. Les auxochromes, eux, modifient ou renforcent cette couleur [39].

Un colorant doit non seulement avoir une couleur mais aussi une affinité avec la fibre pour bien teindre. Il doit également répondre à des exigences de durabilité : résistance à l'abrasion, à la lumière, aux agents chimiques (ex. détergents) et aux attaques microbiennes [39].

II.10.2. Classification des colorants :

La classification des colorants peut être faite selon plusieurs critères :

II.10.2.1. Selon l'origine : il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques [42] :

1. Colorants naturelles : La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes [42]

2. Colorants synthétiques : Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [42].

II.10.2.2. Classification chimique :

La classification chimique dépend de la structure chimique du colorant, en particulier de la nature de son groupe chromophore [43]

a-Les colorants azoïques : sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques [42]. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation et cancérogène [44,45].

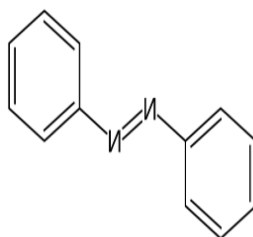


Figure II.5 : Exemple d'un colorant azoïque simple [42]

b- Les colorants indigoïdes : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent [39], utilisés pour la teinture des textiles [46]

c- Les colorants triphénylméthanes : composé de trois cycles phényle liés à un carbone central [39], Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques [40]

d-Colorants anthraquinoniques : Est un dérivé de l'anthracène [38]. C'est la deuxième classe de colorants textiles la plus utilisée (après les colorants azoïques). Ils représentent 20 à 25% du marché des colorants textiles.

e-Les colorants xanthènes : Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques, Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisée en tant que teinture [38,41].

II.10.2.3. Caractérisation tinctoriale :

La classification tinctoriale se repose sur la méthode d'application des colorants sur les différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques...), cette classification repose sur la nature du groupe auxochrome qui détermine le type de la liaison colorant-substrat [42]

1- Les colorants directs : Il s'agit de colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides [38]. Ils sont généralement utilisés pour teindre des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis... [43].

2-Colorants à mordant : Le terme colorant mordant désigne un colorant qui est appliqué sur une fibre en présence d'un mordant métallique. Les colorants mordants produisent des teintes résistantes, intenses, mais généralement ternes sur des fibres telles que la laine et le nylon [47].

3-Colorants de cuve : Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau [42], sont utilisés en teinturerie sur fibres cellulosiques et sur fibres animales, dans quelques rares cas, ils peuvent également être appliqués sur des fils synthétiques [48].

4-Colorants cationique ou basiques : Ils ont une bonne affinité dans l'eau car ils sont des sels d'amines organiques [49], Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [42].

5-Colorants anionique ou acide : Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates NaSO_3^- ou carboxylates NaCOO^- . La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques [50], Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées, ils présentent aussi une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes d'ammonium de la fibre [38].

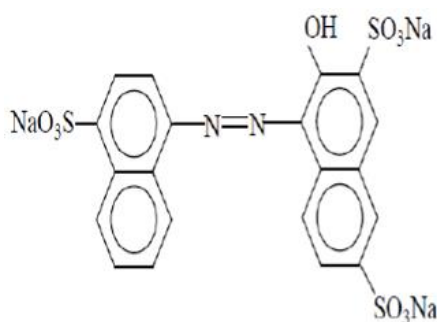


Figure II.6 : Structure du colorant acide 'azoïque sulfuré' [42]

6-Colorants réactifs : Les colorants réactifs représentent la dernière avancée sur le marché des colorants. Leur utilisation est particulièrement significative dans le domaine de l'habillement. Ces colorants comportent des groupes chromophores provenant essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines [43]. Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromophore sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose [41].

II.11. Les colorants et les préoccupations environnementales et santé humaine :

Les colorants entraînent des nombreux dangers pour l'environnement et la santé. Ils peuvent persister longtemps dans l'environnement en raison de leur grande stabilité thermique et

photochimique, ce qui les rend redésistant à la biodégradation [51]. En particulier, les colorants textiles qui sont hautement chargés en matière organique toxique et potentiellement cancérigènes. Ils sont aussi associés à diverses maladies chez les animaux et les humains [52].

II.11.1.Impact sur l'environnement :

♦**Pollution** : Les colorants rejetés présentent un problème environnemental majeur. La couleur est le premier contaminant des eaux usées à être reconnu, car une très petite quantité de colorant azoïque dans l'eau (<1ppm) est très visible, Cela affecte la transparence et la solubilité eau-gaz. La perte de la transparence de l'eau diminue la photosynthèse, générant une carence en O₂ et la régulation des cycles biologiques du biotope aquatique est atteinte [45].

♦**Impact nocif sur l'écosystème** : La majorité des entreprises textiles utilisent des colorants azoïques, qui sont rejetés sous forme d'effluents industriels non traités directement dans les milieux aquatiques. Étant donné que les colorants azoïques obstruent la lumière ils peuvent provoquer des **modifications des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques** de l'environnement aquatique, en altérant **la turbidité, l'odeur, le bruit, la température, le pH**. Ces changements ont un effet néfaste sur la vie aquatique, y compris les poissons, les prédateurs, les algues et les plantes aquatiques. Ces substances chimiques modifient la zone photique de l'environnement aquatique et ont également des effets nocifs sur la flore et la faune aquatiques, ainsi que des effets cytotoxiques sur les plantes, etc. Cela entraîne divers problèmes de santé chez l'être humain, en raison de leur transmission à travers la chaîne alimentaire [53, 54].

♦**Eutrophisation** : Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tel que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable [39].

♦**Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales [39].

II.11.2.Impact sur la santé humaine : [42, 54]

- mutations génétiques,
- Irritation du système digestif,
- Insuffisance rénale,
- inhibition ou déficit de certaines enzymes,
- Effets cancérogène,
- Asthme professionnel,
- Avoir des actions sur le système nerveux central.

Références chapitre II

- [1]: H. Amira, S. Abir, « Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant », Mémoire de master, Université KASDI-MERBAH Ouargla, 2019/2020.
- [2]: B. Lamia, H. Fairouz, « élimination de la tétracycline par adsorption sur charbon actif préparé à partir d'un mélange de déchets : marc de café, et coquillages de noyaux d'abricots », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2021/2022.
- [3]: B.Abdelouahab, Z.Mohamed Seddik, « Etude thermodynamique et cinétique de l'adsorption de quelques colorants sur charbon actif », Mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2021/2022
- [4]: K. Rima, L. Abdelhamid, « Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia », Mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012/2013.
- [5]: C. Khalid, « Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia », Mémoire de master, université de Kasdi Merbah Ouargla, 2012/2013.
- [6]: A. Kahina, B. Hamida, « Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2013/2014.
- [7]: H. Dounia, S. Meriem, « Etude théorique d'élimination des colorants par adsorption sur charbon actif », Mémoire de master, Université de A. M. OULHADJ – Bouira, 2020/2021.
- [8]: A. Zakaria, « Adsorption d'ions fluorures sur une matrice organique : Cas du charbon préparé à partir de la Coquille des Œufs et des Os », Thèse doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2023/2024.
- [9]: M. Massinissa, H. Fares, « Cinétique d'adsorption de deux polluants : bleu de méthylène et méthyle orange sur le charbon actif extrudé dans une colonne à lit fixe », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2021/2022.
- [10]: D. Fatine, « Synthèse par voie hydrothermale d'un adsorbant à base de TiO₂ modifié par SiO₂. Application à l'adsorption des métaux lourds dans les eaux des rejets industriels », Thèse doctorat, université de Bejaia, 2022/2023.
- [11]: B.Imane, « Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique », Ecole doctorale mécanique, Université Toulouse, 2015.
- [12]: D. Amina, O. Lamia, « Valorisation des déchets des épluchures de pomme de terre pour l'élimination de bleu de méthylène », Mémoire de master, Université de A. M. Oulhadj – Bouira, 2016.
- [13]: B. Rima, « Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène », Mémoire de master, Université de Akli Mohand Oulhadj- Bouira, 2016/2017.
- [14]: K. Nabila, « Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2014/2015.
- [15]: B. Djehad, « Preparation and characterization of activated carbon from date palm fibers: application as adsorbents and super capacity », Thèse doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2021/2022.

- [16]: A. Sara, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire », Mémoire de master, Université Ferhat Abbas Sétif, 2015.
- [17]: M. ABDELLAH, « adsorption du bleu de méthylène par charbon actif », Mémoire de master, université Echahid Hamma Lakhdar-El-Oued, 2018.
- [18]: B. Karima, « Régénération d'une terre usée utilisée dans la décoloration des huiles végétales : Application de la terre régénérée à la décoloration par adsorption de solutions synthétiques », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2011/2012.
- [19]: M. Hilal, « Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthylène sur le charbon actif en grains », Mémoire de master, école nationale supérieur polytechnique, 2009.
- [20]: C. Amel, « Utilisation des matrices naturelles et traitée pour la purification des eaux potables », Mémoire de master, université Yahia Fares Médéa, 2015/2016.
- [21]: A.Tiwari et al , « toxicity of pharmaceutical azo dyes» , Advances in Pharmaceutical Product Development and Research 2022, Volume 2, Pages 569-603
- [22]: G. Cléopée, « Adsorption de métaux lourds par des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des ligands bioinspirés : de l'élaboration du matériau à son application à la dépollution de l'eau », chimie théorique et /ou physique, université de Strasbourg, 2022.
- [23]: C. Saliha, « Adsorption des colorants textiles sur charbon actif et zéolithe ZSM-5: cas du bleu cibacette, du brun solophenyle et du rouge citylon », Mémoire de master, université de Blida, 2011/2012.
- [24]: B. Ibtihel, O. Badreddine, « Adsorption d'un colorant par un nano ferrite dans l'eau », Mémoire de master, université de Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2018/2019.
- [25]: M. Fatima, « Adsorption Du Paracétamol Par L'utilisation Des Différents Types D'adsorbants Naturels », Thèse doctorat, université Mhamed Bougara Boumerdes, 2017/2018.
- [26]: G. Thiziri, A. Massika, « Elimination d'un colorant le Rouge PONCEAU 4R (SIN124) par adsorption sur une zéolite algérienne », mémoire de master, université de Bejaia, 2021/2022.
- [27]: D. Mohammed, M. Abderrahmane, « Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif », Mémoire de master, université de Kasdi Merbah Ouargla, 2016/2017
- [28]: E. Ziaina, « Élimination d'un colorant par adsorption sur charbon actif », mémoire master, université de EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ, 2023.
- [29]: A. Éder, « Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption in Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications», chapter3, springer 2015
- [30]: A. Aziza, B. Mouna, « Elimination du chrome hexavalent Par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de liège », mémoire de master, université de Jijel, 2019.
- [31]: C. Moussa, « adsorption compétitive de couples de métaux sur des grains à base d'argile pentée au fer et du gluten », mémoire de master, université de Blida1, 2016/2017.
- [32]: K. Shams et al, «Surfactant Adsorption Isotherms : A Review », ACS Omega 2021, 6, 32342-32348.
- [33]: J. Laine et al, « Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated», Carbon 27, 191–195, 1989.

- [34]: B. Loubna, S. Nedjm eddine , « Modélisation des isothermes d'adsorption expérimentales du colorant jaune basique 28 (BYE 28) sur trois photocatalyseurs (TiO_2 , ZnO et Fe_2O_3) par des modèles a deux, Trois, Quatre et Cinq paramètres », Mémoire de master, université Salah Boubnidir Constantine 3, 2017/2018.
- [35]: A. Michael et al, « A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents », Environment and Sustainability, (2020) 100001, Department of Science Technology, Nigeria.
- [36]: C. Grégorio et al, « Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment », Environmental Chemistry Letters, 2019, 17 (1), pp.195-213.
- [37]: Dongying Hu et al, « Functionalization of microcrystalline cellulose with N, N-diméthyl dodecylamine for removal of congo Red dye from aqueous solution », BioResources 9(4), 5951-5962.
- [38]: B. Yassine, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Université Côte d'Azur (2015- 2019); Université Abdelmalek Essaâdi (Maroc), 2016.
- [39]: B. Hedi et al, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », revue des sciences de l'eau, 24(3), 209–238.
- [40]: K. Ghayma, « Étude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon préparé à partir des coques des noyaux d'olives », Mémoire de master, université de Biskra, 2019/2020.
- [41]: B. Imade Eddine, « Élimination d'un colorant (orange de méthyle) dilué en eau par procédé d'oxydation avancée fenton », Mémoire de master, université de Biskra, 2018.
- [42]: H. Rania, K. Maroua, « Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants », Mémoire de master, université de Ouargla, 2020.
- [43]: B. Kaouther, B. Sirine, « Etude de l'élimination d'un colorant contenu dans les rejets d'industrie de textile par un procédé hybride (Biologique/POA) », Mémoire de master, université de Constantine, 2023/2024.
- [44]: L. Naidja, « Élimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption », Mémoire de master, université de Constantine, 2020.
- [45]: B. Mouhamed Kamel, « Étude de la biodégradation des colorants par des bactéries rhizosphériques », Mémoire de master, université de Media, 2021/2022.
- [46]: C. Lamis, H. Hazar, « Etude de la dégradation du Bleu de méthylène et de la production de l'énergie par le procédé Galvano Fenton », Mémoire de master université de Annaba, 2020.
- [47]: Shertate. R. S. and Prakash Thorat, « Biotransformation of textile dyes: A bioremedial aspect of marine environment », American Journal of Environmental Sciences 10 (5) : 489-499, 2014.
- [48]: B. Nour El Houda, « Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque (Rouge Congo) par coagulation-floculation », Mémoire de master, université de Biskra, 2019.
- [49]: M. Wissam Amina, « Etude de l'adsorption de colorants textiles (le bleu et le rouge Bezathren) par des bentonites activées », Mémoire de master, université de ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN, 2018.
- [50]: A. Reffas, « Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylason et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir des marcs de café », Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2010.

- [51]: S. Gita et al, « Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment », *Environment & Ecology* 35: 2349—2353, 2016.
- [52]: B. Lillis et al, « Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organism », *Biotechnology research and innovation*, 3(275-290), 2019.
- [53]: M. R. Islam, M. G. Mostafa, « Textile Dyeing Effluents and Environment Concerns - A Review », *J. Environ. Sci. & Natural Resources*, 11:131-144, 2018.
- [54]: A. Ahmed et al, « Nanohybrid Materials for Treatment of Textiles Dyes », *Smart nanomaterials technology*, Springer Nature, 2023.

Chapitre III
Techniques de caractérisation et
plans d'expériences

Ce chapitre présente les principales techniques de caractérisation utilisées pour analyser les matériaux étudiés ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre. Il détaille également les plans d'expérience conçus pour optimiser la réponse et comprendre les résultats obtenus.

III.1. Techniques de caractérisation :

L'un des aspects majeurs de la recherche basée sur les matériaux est l'utilisation des outils de caractérisation. Aujourd'hui il existe une vaste gamme de techniques scientifiques permettant d'étudier les propriétés physico-chimiques des matériaux [1]. Les méthodes les plus couramment utilisées : les techniques structurales (comme la diffraction des rayons X), morphologique, et spectroscopiques (comme la spectroscopie infrarouge FTIR). Chacune de ces méthodes fournit des informations complémentaires cruciales pour l'analyse approfondie des matériaux.

III.1.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) :

La chromatographie liquide haute performance (ou chromatographie liquide haute pression, HPLC) est une forme spécifique de la chromatographie sur colonne généralement utilisée pour séparer, identifier et quantifier les composés [2].

À ses débuts, la chromatographie en phase liquide utilisait des colonnes en verre, où le liquide traversait la phase stationnaire par simple gravité ou sous une faible pression. Pour améliorer le débit, la technique a évolué vers l'utilisation de pressions plus élevées, donnant naissance à la chromatographie liquide à haute pression (HPLC). Avec l'optimisation de la méthode, notamment par la réduction de la taille des particules de la phase stationnaire, rendant celle-ci plus régulière et plus efficace, les performances analytiques se sont nettement améliorées. Ainsi, le terme « haute pression » a progressivement été remplacé par « haute performance », tout en conservant l'acronyme HPLC [3].

III.1.1.1. Le principe :

La HPLC utilise principalement une colonne qui contient la phase stationnaire, une pompe qui déplace la phase mobile à travers la colonne et un détecteur qui décèle le passage de chaque molécule à la sortie de la colonne. Le temps de rétention varie en fonction des interactions entre la phase stationnaire, les molécules analysées et le ou les solvants utilisés [2].

Les composés à séparer (solutés) sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide (éluant). Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique. La phase mobile poussée par une pompe sous haute pression, parcourt le système chromatographique. Le mélange à analyser est injecté puis transporté au travers du système chromatographique [3]. En HPLC, les analytes sont séparés en fonction de leur affinité différentielle entre une phase stationnaire solide et une phase mobile liquide [4]. En sortie de colonne grâce à un détecteur approprié les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme [2].

La phase stationnaire : La phase stationnaire est un matériau plus ou moins poreux (silice ou polymère) qui est éventuellement revêtu d'un liquide. Grâce à ses affinités avec le soluté, elle favorise la séparation des éléments d'un mélange lors de leur déplacement par la phase mobile. [5].

La phase mobile : Dans le cadre de la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), la phase mobile agit comme un vecteur liquide qui transporte le soluté à travers la phase stationnaire. La préparation s'effectue conformément à un processus (tampon + solvant) en fonction de la molécule du composé à examiner [5].

III.1.2. Diffraction à rayon X :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale [6] et est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massif, sous forme de poudre ou de dépôts [7], elle peut aussi estimer et déterminer la taille des cristallites [8], En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages ainsi les céramiques [7].

III.1.2.1.Principe :

Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur [9].

La technique implique l'envoi d'un faisceau de rayons X ayant une longueur d'onde λ sur un réseau de plans cristallins en accord avec la loi de Bragg. L'analyse est ensuite effectuée sur le signal qui a été diffracté. À chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité spécifique du signal diffracté [10].

III.1.3. Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-visible est une méthode analytique peu coûteuse, simple, flexible et non destructive, adaptée à une large classe de composés organiques et à certaines espèces inorganiques [11]. La spectrophotométrie correspond à l'étude des variations de la quantité de lumière dans un spectre ou de son équivalent énergétique résultant de l'interaction d'un rayonnement avec une substance placée sur un faisceau lumineux [12]. Elle fournit généralement peu de renseignements sur la structure chimique d'un matériau, mais elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon comme la transmission et l'absorption de la lumière ainsi que l'estimation du gap optique [13].

III.1.3.1. Principe :

Le principe de cette technique repose sur l'interaction lumière-matière [13], mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm – 1400 nm) [14].

Elle porte un intérêt particulier aux transitions électroniques de l'état de base vers un état excité, déclenchées par l'absorption de la lumière. Elle implique l'évaluation de la diminution de

l'intensité d'un rayonnement incident de I_0 en fonction de la longueur d'onde, lorsqu'il passe à travers Un milieu uniforme d'épaisseur l [12].

L'intensité du rayonnement transmet I est donnée par la loi de Beer-Lambert selon l'équation :

$$A = -\text{Log} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\text{Log } T$$

- I_0 : l'intensité incidente
- I : l'intensité transmise
- T : transmutance

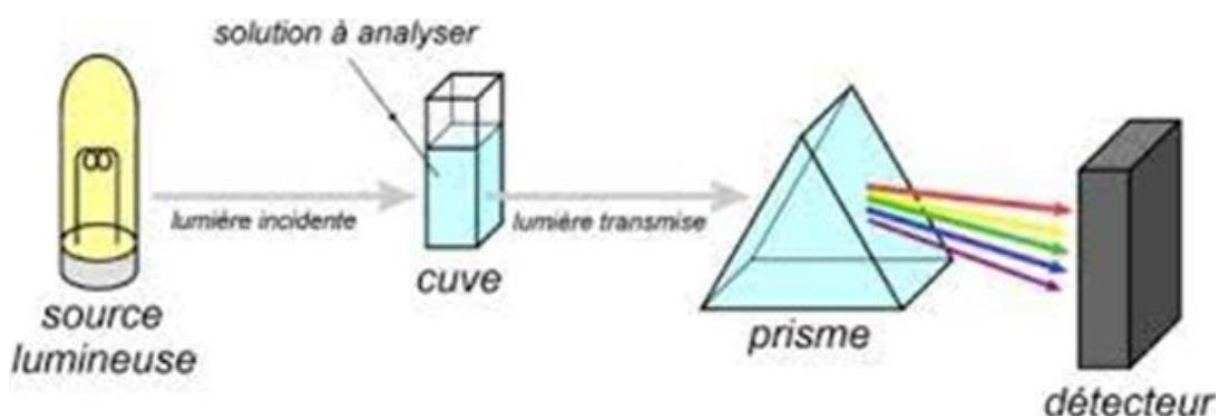


Figure III.1 : Schéma de principe de fonctionnement de spectrophotomètre UV-Visible [13].

III.1.4. Spectrographie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) :

La spectroscopie Infra-Rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre les atomes dans une molécule [1], C'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles [13], elle est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé [12].

III.1.4.1. Principe :

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [1]. Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000 cm^{-1} [13], cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière [7].

Donc l'analyse spectrale infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) a pour objectif d'étudier les interactions entre la charge et la matrice, ainsi qu'identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire [10].

III.1.5. Microscopie à polarisation optique :

Un microscope est un instrument de très fort grossissement qui résulte de l'association de deux systèmes convergents. Il sert à observer de petits objets rapprochés [15].

La microscopie optique à lumière polarisée est la meilleure méthode pour déterminer les transitions de phase ainsi que la morphologie des mélanges polymères/cristaux liquides. Suivant l'appareillage utilisé, la taille limite au-dessous de laquelle une structure est encore observable est de l'ordre du micron [16].

III.1.5.1. Principe :

Le microscope optique à lumière polarisée est muni de deux filtres polarisants : un polariseur et un analyseur. Le principe de cette méthode repose sur l'interaction d'un faisceau de lumière polarisée avec l'objet à analyser c'est-à-dire, la lumière passe dans un premier polariseur qui polarise la lumière blanche. Cette dernière passe au travers d'un échantillon liquide cristallin et il en résulte deux composantes dues à la biréfringence du matériau. Ces composantes passent ensuite dans l'analyseur qui polarise la lumière perpendiculairement au polariseur [16].

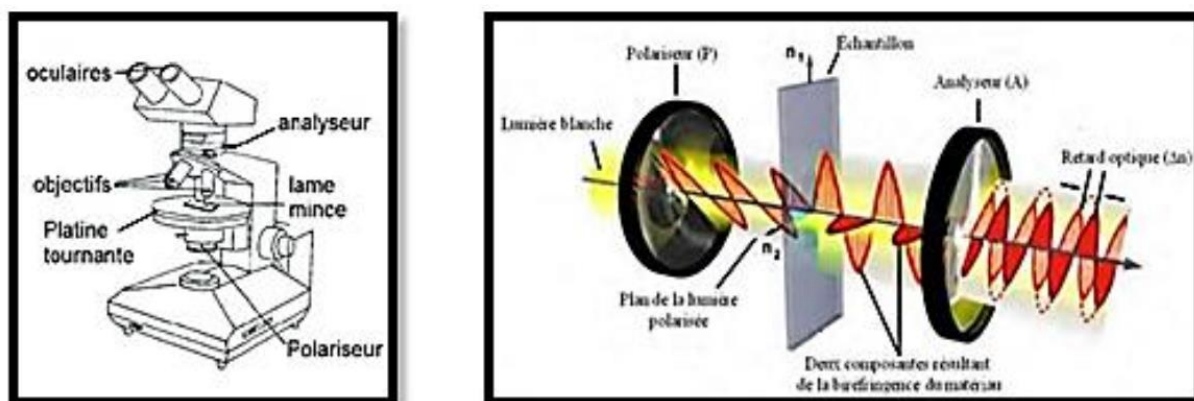


Figure III.2: Représentation du fonctionnement d'une analyse en MOP [16].

III.1.6. Dissolu test :

Le test de dissolution est une évaluation pharmaco technique [17] destiné à déterminer l'aptitude des comprimés ou capsules à libérer le principe actif dans le milieu liquide de dissolution et dans les conditions expérimentales décrites [18]. La transition vers la solution est appréciée par la mesure de la concentration du principe actif dans des échantillons prélevés du milieu de dissolution à différents intervalles temporels [17].

III.1.6.1. Appareillage :

Appareil à palette est composé des éléments suivants : un récipient cylindrique, à fond hémisphérique d'une contenance de 1L, qui peut être couvert, en matériau transparent inerte et partiellement immergé dans un bain d'eau thermostaté permet de maintenir à l'intérieur du récipient une température de $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ pendant l'essai et d'assurer un mouvement fluide et constant du milieu de dissolution; un moteur et un agitateur constitué d'une pale et d'une tige sa rotation soit uniforme et sans oscillation significative susceptible d'affecter les résultats. La pale et la tige sont en matériau rigide et inerte [18].

III.2. Les plans d'expériences :

III.2.1. Définition :

Un plan expérimental est une méthode de planification ou d'organisation des expériences scientifiques et industrielles et quantifier divers facteurs dans un domaine expérimental bien défini dans le but de les optimiser [19], elle repose sur des bases statistiques [20], La méthodologie de conception d'expériences est basée sur l'observation qu'une expérience conçue de manière appropriée aboutira généralement à une analyse statistique simple et à une interprétation des résultats [21].

L'utilisation des plans d'expériences dans des systèmes simples ou complexes ayant des fonctions d'étude de types ; qui définissent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences :

$$Y = f(x_i)$$

Avec :

- Y : Réponse du système ;
- x_i : Facteurs ou variables d'entrées du système, ils peuvent être continus ou discrètes, Qualitatives ou quantitatives. Ils permettent d'éclaircir et de comprendre le fonctionnement de ces derniers en les simulant à une « boîte noire » [22].

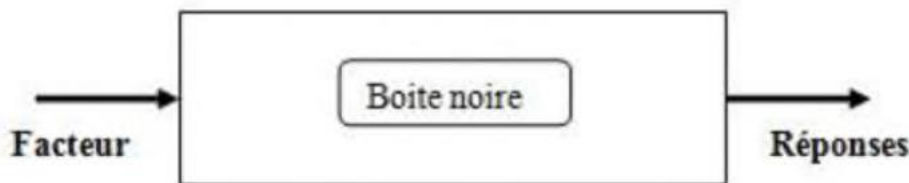


Figure III.3 : Schéma du principe des plans d'expériences [22].

Le principe de la boîte noire consiste à imposer aux facteurs d'entrées des variations Particulières, à mesurer les variations induites des réponses et à en déduire les relations entre facteurs et réponse sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié [22].

III.2.2. Principe :

La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, à détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse [22].

III.2.3. Termes de bases des plans d'expériences :

III.2.3.1. La réponse :

On désigne par réponse la valeur, généralement indiquée par « y », qui est observée pour chaque expérimentation effectuée. Autrement dit, c'est le résultat quantifié d'une recherche. Étant donné qu'une réponse est associée à chaque point du champ d'étude. La totalité de ces éléments constitue la surface de réponse. On ne peut modifier la valeur d'une réponse que de façon indirecte en ajustant les facteurs [20].

III.2.3.2. Les facteurs :

Les paramètres qui changent au cours du test et les paramètres qui devraient influencer le changement de la réponse (variables à étudier).

Un facteur varie généralement entre deux bornes, à savoir : une borne inférieure et une borne supérieure [19]. En plan d'expérience, un ensemble de valeurs que peut prendre un facteur entre un niveau bas et un niveau haut est appelé le domaine de variation du facteur ou le domaine du facteur, généralement représenté par (-1) pour le niveau bas, et niveau haut (+1) [22].

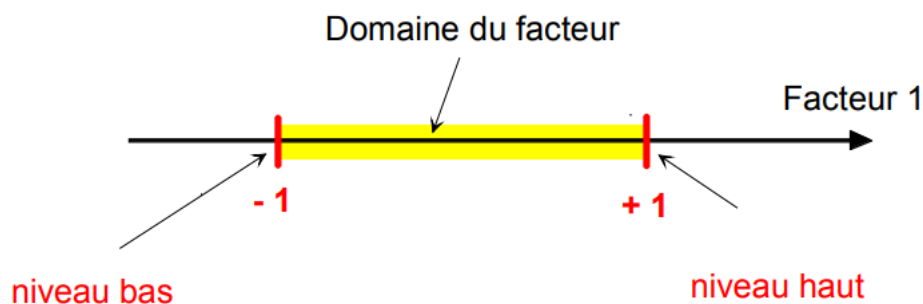


Figure III.4. : Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1 [23].

III.2.3.3. Variables centrées réduites :

Les niveaux sont représentés par les signes (+1) et (-1) symbolisant la valeur maximale et minimale d'un facteur. Grâce à cette représentation les différentes variables se transforment en variables centrées réduites, ce qui permet de comparer des variables de grandeurs totalement différentes. La formule qui permet le passage des variables courantes (Z_j) aux variables centrées réduites est la suivante [19] :

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \quad (\text{I})$$

(II)

$$Z_j^0 = \frac{Z_{j\max} + Z_{j\min}}{2} \quad (\text{III})$$

$$\Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2}$$

Avec :

x_j : variable centrée réduite correspondant à Z_j ; Z_j : variable réelle ;

Z_{j0} : valeur moyenne des variables réelles ;

ΔZ_j : unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j ;

$Z_{j\max}$: valeur maximale de la variable réelle ;

$Z_{j\min}$: valeur minimale de la variable réelle [19]

III.2.3.4. Matrice d'expériences :

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui contient l'ensemble des expériences à réaliser, sous forme codée ou non codée. Il s'agit d'un tableau comportant n lignes pour le nombre d'expériences à réaliser et k colonnes pour le nombre de variables à étudier. L'élément X_{ij} , de la matrice ainsi formée correspond à la valeur des niveaux que prend la j ème variable à la i ème expérience [23]

► Deux types de plans d'expériences sont très abordés : les plans de criblage et les plans d'optimisation.

III.2.4. Les plans de criblage :

Il s'agit d'une étude préliminaire qui permet d'identifier les facteurs influents et d'évaluer la réponse dans un cadre expérimental. Cette stratégie permet de réduire le nombre total de facteurs à étudier. Cet objectif nécessite souvent l'utilisation de plans factoriels à deux niveaux et fractionnaires [23].

III.2.4.1. Plans factoriels complets à deux niveaux :

Ils sont les plus fréquemment utilisés en raison de leur simplicité et de leur rapidité d'implémentation. Un plan factoriel complet est un type de plan où toutes les combinaisons possibles aux extrémités du domaine d'étude ont été mises en œuvre [21], On les désigne par « 2^k », où « 2 » fait référence aux niveaux extrêmes qui définissent le champ d'étude d'un facteur, et k représente le nombre de facteurs analysés. Pour un plan factoriel complet à « k » facteurs, il va donc falloir mener « 2^k » expériences [20].

Pour un plan factoriel complet à 3 facteurs noté 2^3 , les points expérimentaux sont représentés aux sommets d'un cube comme représenté sur la Figure I.20, et la matrice des expériences, représentée sur le tableau I.1, traduit l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables codées [19].

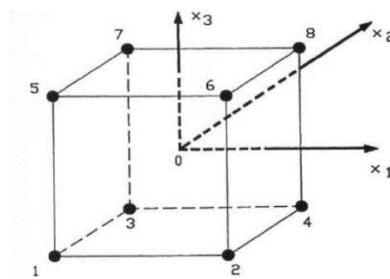


Figure III.5. : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3 [19]

Tableau III.1. Matrice d'un plan d'expériences 23 et résultats expérimentaux [19].

N° de l'essai	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Réponse
	x ₁	x ₂	x ₃	y
1	-1	-1	-1	y ₁
2	-1	-1	1	y ₂
3	-1	1	-1	y ₃
4	-1	1	1	y ₄
5	1	-1	-1	y ₅
6	1	-1	1	y ₆
7	1	1	-1	y ₇
8	1	1	1	y ₈

III.2.4.2. Plan factoriel fractionnaire :

Les plans factoriels fractionnaires sont des plans factoriels qui permettent d'étudier tous les facteurs, mais dont le nombre d'essais est réduit par rapport aux plans factoriels complets [24]. Il permet d'effectuer des plans factoriels avec « k » facteurs en ayant moins de « 2^k » expérimentations ; des matrices d'expériences issues de plan 2^{k-1}, 2^{k-2}, ..., 2^{k-p} [20].

III.2.5. Plans d'optimisations :

Après le criblage, les plans de surface de réponse permettent d'optimiser la réponse en utilisant des modèles mathématiques polynomiaux, réduisant ainsi les temps expérimentaux. Les plans factoriels complets, limités aux modèles de premier degré en raison de leurs deux niveaux par facteur, servent à développer une étude de manière séquentielle. On peut ensuite passer à un plan composite, notamment de second degré, avec des méthodes courantes comme les plans de Doehlert, les plans composites centrés et les plans de Box-Behnken [23].

III.2.5.1 : Les plans composites centrés :

Indépendamment de la forme du modèle, le plan composite centré (CCD) est l'un des plus utilisés. Il maintient la simplicité et la flexibilité des plans factoriels et permet, en outre, par son caractère central, l'approche séquentielle des expériences. En effet, le CCD permet, dans un premier temps, de construire un modèle de premier degré à partir d'un plan factoriel complet ou fractionnaire. Ensuite, après avoir effectué des essais au centre du domaine d'étude pour valider ce modèle, des valeurs centrales de x sont nécessaires pour la construction du modèle de second degré. Le CCD est structuré en trois composantes principales [25]:

- **Le plan factoriel** : composé de points aux sommets du domaine, à deux niveaux par facteur.
- **Le plan en étoile** : constitué de points situés sur les axes de coordonnées, généralement à égale distance du centre.
- **Les points centraux** : utilisés pour évaluer la reproductibilité des mesures et la validité du modèle.

Le nombre total d'expériences à réaliser est défini par la formule : $n = n_f + n_\alpha + n_0$,

Où n_f est le nombre d'essais du plan factoriel, n_α celui du plan en étoile, et n_0 le nombre d'essais au centre [25].

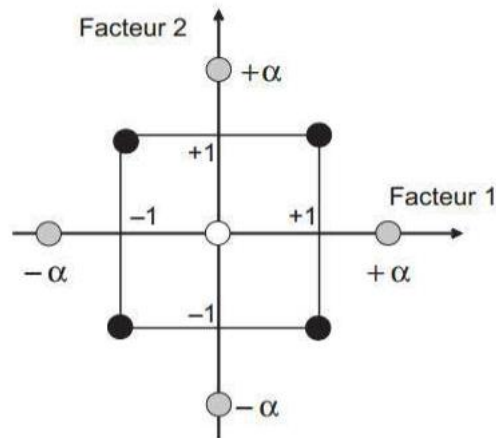
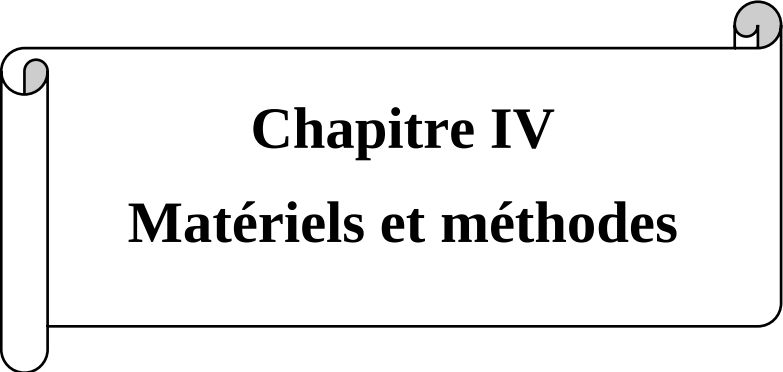


Figure III.6 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs. Les points factoriels sont en noirs, points en étoile sont en gris clair, les points centraux sont en blanc [25]

Références chapitre III

- [1] : A. Fariza, A. Laldja, « Elaboration et caractérisation des aérogels monolithique de ZnO : Ag/SiO₂ par voie sol-gel », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2014.
- [2] : B.Ghadir, « ETUDE PAR RP-HPLC DES INTERACTIONS MOLECULAIRES ENTRE UN PROOXYDANT ; LE CIS STILBENE ET UN ANTIOXYDANT ; L'EPIGALLOCATECHINE GALLATE », mémoire master Université de Guelma, 2021.
- [3]: B. Noura, A. Besma, « Etude par HPLC-DAD des interactions flavonol – stilbène », mémoire master Université 8 mai 1945, 2021.
- [4] : B. Manel, « Séparation de vitamers lipophiles dans quelques huiles végétales par chromatographie HPLC », mémoire master UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN, 2018.
- [5] : A. Salima, B. Fahima, « Validation Analytique et Biopharmaceutique d'une Suspension à base d'un Antibiotique «Azithromycine» par la Chromatographie Liquide à Haute Performance HPLC », mémoire master Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2014.
- [6]: S. Abdelghani, B. Mohamed Rafik, « Complexation in situ d'un métal dans un nanomatériau Application à la réaction de condensation de Knoevenagel », mémoire master UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA, 2017.
- [7] : S. Yasmine, A. Kenza, « Synthétisation de la poudre d'alumine par le procédé par sol-gel », Mémoire de master, université de Bejaia, 2020/2021.
- [8]: B.Abderrahim, « Synthèses, caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes MO_x/TiO₂ et MO_x/Al₂O₃ (M= Cr, V). Essais de tests catalytiques », thèse doctorat UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID DE TLEMCEN, 2009.
- [9] : A. Kamel, « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des gels d'oxydes de Titane (TiO₂) nanostructures : application en photo catalyse », Thèse doctorat, Université 8 mai 1945 Guelma, 2018.
- [10] : B.Zineb, M.Fatima, « Elaboration par extrusion bi-vis de bio composites PHBHHx /cellulose microcristalline extraite de grignons d'olive », mémoire master université Bejaïa, 2018.
- [11]: F.Rocha et al, « Méthodes expérimentales en génie chimique : Spectroscopie ultraviolette visible — UV-Vis », the Canadian journal of chemical engineering, volume 96, numéro 12, 2018.
- [12]: B.Houa, D.Sara, « Caractérisations physico-chimiques du safran cultivé dans la région de Bejaïa », mémoire master université Bejaia, 2023.
- [13]: K.Kenza, B.ouissem, «Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photo Catalytiques de l'Oxyde Mixte type Pérovskite SrFeO₃ », mémoire master université Bejaia, 2022.
- [14]: G.Kaouthar, « Élimination du nickel(II) à base de noix d'olives », mémoire master Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [15]:K.Samia, K.Meriem, « Les instruments optiques, principes et applications », mémoire licence Université Mohamed El Bachir Elibrahimi-Bordj Bou Arreridj, 2015.
- [16]: H. Ghizlene Fatima Zohra, « Propriétés optiques et conditions optimisées pour les films PDLC contenant des polymères réticulés aux rayonnements UV avec un cristal liquide », mémoire master UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN, 2021.

- [17]: K.Lydia, B.Karima, « Etude de la cinétique de dissolution des dispersions solides à base de piroxicam », mémoire master UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2017.
- [18]: M.Asmaa, S.Houria, « techniques d'analyse et contrôle qualité microbiologique et physico-chimique d'un produit pharmaceutique », mémoire master université des frères Mantouri Constantine1, 2017.
- [19]:B.Nassim, M.Belaid, « Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation spontanée du phénol par la poudre de dioxyde de manganèse », mémoire master université de Bejaia, 2021.
- [20]: A.Qammar, « Thème : L'impact de l'utilisation des plans d'expérience sur l'optimisation des résultats (applications à un cas réel) », mémoire de master université 8 Mai 1945 Guelma, 2023.
- [21]: M.Meriem, F.Zina, « Etude de la coagulation-floculation des eaux du puits de forage d'IBOURASSEN optimisé par plans d'expérience », mémoire master université de Bejaia, 2019.
- [22]: R.Karim, «Analyse de la dynamique des charges à la surface des polymères isolants », thèse doctorat Université 8Mai 1945 – Guelma, 2015.
- [23]: O.Sarah, B.Nouria, « Encapsulation de chlorhydrate de lidocaïne dans le PLA Optimisation des paramètres expérimentaux par la méthodologie des plans d'expériences », mémoire master université de Bejaia, 2022.
- [24] :G.Jacques, « Modélisation par les plans d'expériences », Technique de l'ingénieur, Réf : R275 v2, date de publication : 10 sept. 2016.
- [25] : T.Sid.Ahmed, « Optimisation de la dépollution de la matière organique par la méthode de plan d'expériences », mémoire de master Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019.



Chapitre IV

Matériels et méthodes

Chapitre IV

Matériels et méthodes

Ce chapitre est consacré aux données techniques concernant les matériaux, les méthodes expérimentales et les réactifs chimiques utilisés pour réaliser notre étude. Ce chapitre se compose de quatre parties, dans la première, nous décrivons les étapes de modification chimique de la CMC afin d'améliorer ces propriétés. Dans la seconde partie, nous présentons d'abord l'étude d'une formulation pharmaceutique par microencapsulation d'un principe actif anti-cancéreux, puis nous orientons notre travail expérimental vers une application environnementale qui consiste à faire l'adsorption d'un colorant textile présent dans un rejet aqueux. Enfin, dans la quatrième partie de ce chapitre on traite la caractérisation des matériaux appliqués lors de notre étude.

IV.1. Préparation de SiCMC :

Cette partie est consacrée à la préparation du matériau utilisée durant l'étude. Elle se divise en deux étapes principales : en premier lieu la préparation du sol-gel, puis la modification de la CMC par greffage de l'hydrosol sur la cellulose.

IV.1.1. Réactifs chimiques utilisés et leurs caractéristiques :

Ce sont des réactifs d'origine commerciale et purs. Leurs dénominations et caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le tableau (IV.1).

Tableau IV.1 : Réactifs et leurs caractéristiques

Réactifs	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Densité	Pureté (%)	pH	Origine
Silicate de sodium	Na_2SiO_3	122,06	1,38	40	11,9	Biochem
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	1,18	36,5	≈ -1	Biochem
CMC	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	160000 à 560000		99		Fluka Analytical

IV.1. 2 Verrerie utilisée :

L'ensemble de verrerie et de petit matériel utilisé tout Lelong de notre modification chimique est :

- micropipette eppendorf de 20 μl réglable avec embouts
- pipette graduée de 10, 5 et 2 ml,
- Béchers de 250 et 100 ml
- Fiole de 500, 250, 100 et 50 ml
- Eprouvettes graduée de 100, 50 et 25ml
- Barreaux magnétiques moyens et petits
- Erlenmeyers de 500, 250 ml
- Boîtes de pétri (grandes).
- mortier avec pilon en porcelaine.
- Fiole à vide
- Buchner
- papier filtre whatman
- Entonnoirs
- Thermomètre
- poires
- Parafilm

IV.1.3. Appareillage :

Pour la réalisation de notre travail expérimental, nous avons utilisé le matériel qui suit :

-Plaque chauffante avec agitation magnétique : utilisée pour le réglage de la température et de la vitesse d'agitation pour maintenir et assurer une agitation homogène (VELP scientifica).

-Balance électrique : la pesée a été effectuée avec une balance de précision de type (RADWANG, Max=220g, Min=10mg, d=±0,1 mg)

-Etuve : Les échantillons ont été séchés dans une étuve à température contrôlée de type (memmert).

-pH-mètre : les solutions tampons ont été contrôlées et ajustées par un pH-mètre de marque Hanna.

IV.1.4. Préparation du sol-gel :

Une solution de HCl de normalité précise est préparée d'abord pour conditionner le pH de notre milieu.

-Solution de HCl 2N :

Dans un premier temps, on prépare 250ml d'une solution de HCl (2N) selon les quantités suivantes :

$$\begin{aligned}
 m_{\text{HCl}} &= C \cdot V \cdot M = 2 \cdot 36,46 \cdot 0,25 \quad \text{d'où } m_{\text{HCl pur}} = 18,23\text{g} \\
 36,5\text{g de HCl pur} &\longrightarrow 100\text{g de HCl concentrée} \\
 18,23\text{g de HCl concentrée} &\longrightarrow m_{\text{sol conc}} = \frac{18,23 \cdot 100}{36,5} \\
 &\text{D'où } m_{\text{sol conc}} = 49,94\text{g} \\
 \rho = \frac{m}{V} = 1,18 &\longrightarrow V = 42,32 \text{ ml}
 \end{aligned}$$

On prélève 42,32 ml de HCl concentré à 36.5% de densité 1.18 dans une fiole de 250 ml, on continue avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

IV.1.4.1. Protocole de préparation de l'hydrosol : [1]

Dans un second temps, le gel a été préparé en versant la précédente solution dans un erlenmeyer de 500ml. Ce dernier est soumis à une agitation magnétique modérée de 150ppm et température contrôlée entre 50°C et 60°C pour homogénéiser la chaleur. Ensuite, on introduit goutte à goutte et d'une façon continue 100 ml de silicate de sodium à 40% de densité 1.38, en utilisant une seringue de 10ml. On contrôle régulièrement la température de la suspension avec un thermomètre, qui doit être maintenue constante puisqu'une température élevée risque de briser le gel, tout en augmentant la vitesse de l'agitation pour favoriser l'épaississement du sol.

Une fois l'ajout terminé, on laisse la suspension sous agitation et température constantes pendant 3h pour permettre le mûrissement du gel.

A la fin de la réaction, le produit final (solgel) est filtré sous vide au moyen d'une trompe à eau au-dessus d'un papier filtre et d'un Buchner, puis rincé avec 100ml d'eau distillée pour éliminer l'excès d'acidité (HCl).

L'hydrosol est ensuite séché pendant 6h à Température comprise entre 105 et 110°C, puis pesé et broyé finement dans un mortier en porcelaine propre et sec. La poudre fine et sèche est pesée et conservée dans une boîte de petri propre et sèche recouverte de papier aluminium et étiquetée.

IV.1.5. Modification chimique de la CMC :

2 essais ont été réalisés pour la préparation de l'échantillon, l'un en utilisant de l'eau distillée, et l'autre avec une solution d'acide chlorhydrique à pH = 3.

► Avec l'eau distillée à pH neutre:

Une masse de 1,9 g de gel a été introduite dans 60 ml d'eau distillée. Le mélange a été laissé pour disperser pendant 15 minutes, puis 19,6 g de cellulose microcristalline (CMC) ont été ajoutés, on laisse agiter 1h à température ambiante. Après agitation la suspension a été filtré, puis rincée à l'eau distillée (40 ml). Le solide obtenu a été séché dans une étuve à une température comprise entre 45 °C et 50 °C pendant 24h.

► Avec une solution acide de pH=3 (HCl à 0.2N)

Pour préparer 100 ml d'une solution de pH = 3 correspondant à une normalité de 0.2 N en HCl, un volume de 1.70 ml de HCl concentré à 36.5 % a été prélevé en utilisant une pipette de 2ml, puis transféré dans une fiole de 100ml et complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Protocole [2] :

Le même protocole que celui décrit pour l'eau distillée a été appliqué, le milieu de dispersion a été remplacé par la solution acide (pH = 3). On maintient l'agitation magnétique pendant 1h, puis on filtre et on sèche à 50°C pendant 24h dans une étuve.

IV.2. La microencapsulation :

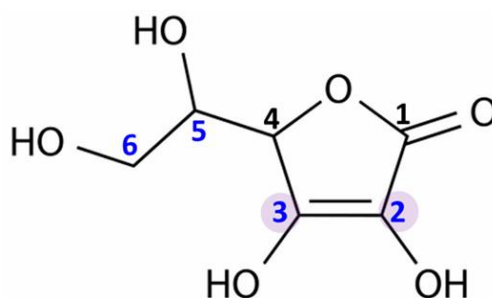
Dans cette partie, nous allons préparer des microcapsules de l'acide ascorbique (AA) en utilisant une matrice composée de cellulose microcristalline siliciée (SiCMC), de polyéthylène glycol (PEG6000) et de tripolyphosphate de sodium (TPP). L'encapsulation a été réalisée dans différentes conditions expérimentales, de concentration de AA, de masses de polymères, de pH et de quantité de TPP, afin d'évaluer l'effet de ces paramètres sur l'efficacité de l'encapsulation.

IV.2.1. Présentation des matières premières :

► Principe actif :

L'acide ascorbique (AA), communément connu sous le nom de vitamine C, est l'un des composés fondamentaux et les plus connus nécessaires au bon fonctionnement de l'organisme humain. L'acide ascorbique est un composé organique appartenant au groupe des alcools poly hydroxylés insaturés [3]. Il est présent en quantité suffisante dans l'alimentation. Une faible quantité de cette substance active suffit à maintenir les fonctions normales de l'organisme. Il est également largement reconnu comme le principal antioxydant hydrophile, et dans différents types de réactions enzymatiques, il agit comme cofacteur spécifique [4].

La structure chimique de l'acide ascorbique est présentée dans la figure (IV.1) :



FigureIV.1 : Structure chimique de l'acide ascorbique [3].

L'acide ascorbique utilisée est caractérisé par :

- ♦ La formule chimique : $C_6H_8O_6$
- ♦ Le poids moléculaire : 176,12g/mol.
- ♦ Nom selon nomenclature l'UIPAC : 2,3-didéhydro-L-thréo-hexano-4-lactone
- ♦ La pureté : 99%
- ♦ Origine : Biochem
- ♦ Classe thérapeutique : vitamine, antioxydant, antiscorbutique.
- ♦ Aspect : solide cristallin blanc a légèrement jaunâtre
- ♦ Solubilité : très soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'éthanol.
- ♦ est un acide faible de $pK_a = 4.1-4.2$.

Sa forme monoanionique ascorbate prédomine au $pH = 7$.

• **Tripolyphosphate de sodium (STPP)** : Le triphosphate de pentasodium $Na_5P_3O_{10}$, également appelé tripolyphosphate de sodium (STPP), est un agent de réticulation ionique appartenant au groupe des phosphates condensés inorganiques. En raison de ses propriétés physico-chimiques, le STPP est largement utilisé dans l'industrie chimique ainsi que dans d'autres secteurs [5,6]. Sa structure moléculaire est représentée sur la figure (IV.2).

Il est caractérisé par :

- ♦ Masse moléculaire : 367, 86 g/mol
- ♦ Aspect : poudre blanche cristalline inodore
- ♦ Solubilité dans l'eau : très soluble
- ♦ pH : entre 9 et 10.

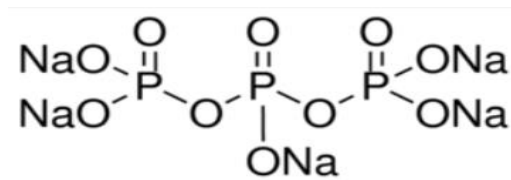


Figure IV.2 : La structure de triphosphate de potassium.

• **Polyéthylène glycol (PEG6000)** : est un polymère synthétique, polyvalent et hautement hydrophile, largement utilisé dans de nombreuses industries et formulations pharmaceutiques en raison de sa sécurité bien établie et de ses propriétés physico-chimiques polyvalentes. Les PEG et leurs dérivés sont largement employés dans les produits pharmaceutiques comme excipients [7, 8].

Le PEG est caractérisé par :

- ♦ La formule chimique : $HO-(CH_2CH_2O)_n-H$ (Figure IV.3).
- ♦ Poids moléculaire : 6000g/mol
- ♦ pH : neutre a légèrement acide (5,5 ;7)
- ♦ Solubilité : très soluble dans l'eau et dans l'alcool
- ♦ point de fusion : 60°C



Figure IV.3 : Structure chimique du PEG [8].

Les caractéristiques physicochimiques des différents réactifs chimiques communs utilisés pour conditionner nos milieux sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Produits chimiques et leurs caractéristiques.

Produit	Formule chimique	Masse moléculaire (g /mol)	Solubilité	Aspect	Pureté (%)
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	Soluble dans l'eau	Blanc solide	98
Dihydrogénophosphate de potassium	KH ₂ PO ₄	136,09	Soluble dans l'eau	Solide cristallin blanc	99
Acide orthophosphorique	H ₃ PO ₄	97,99	Soluble dans l'eau	Liquide incolore	99

IV.2.1.2. Matériel utilisé : l'ensemble de verrerie nécessaire à la réalisation de cette étape est énumérée ci-dessous :

- Erlenmeyer de 150, 120 ml
- Pipette graduée de 2ml et micropipette de 20µl
- Seringue de 10 et 5 ml
- Entonnoir, papier filtre
- Fiole de 50ml et 1L
- Filtre micro seringue à 0.45 µm
- Eprouvette de 25ml
- Boîtes pétries
- Barau magnétique
- Verre de montre
- Parafilm
- Tubes à essai de 25 ml.

IV.2.1.3. Appareillage :

L'essentiel de l'instrumentation scientifique utilisée lors de la réalisation de la microencapsulation est :

- **un pH mètre :** la solution a été mesuré par un pH mètre de laboratoire (HI 2211 : HANNA instruments).
- **un spectrophotomètre UV-Visible :** de marque thermoscientific de modèle évolution 200 permet de mesurer l'absorbance ou la transmittance d'une substance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine ultraviolet (200–400 nm) et visible (400–800 nm). Une cuve en quartz de trajet optique 1 cm est utilisée pour introduire la solution dans la chambre de l'analyse.
- Dissolutest :** L'appareil de marque ERWEKA permet le suivi et le contrôle de cinétique de dissolution de la forme pharmaceutique et de libération de la substance active, qui passe en solution dans un milieu physiologique donné, et dans des conditions normalisées de temps, de température, d'agitation et de volume selon les normes de Sink.
- HPLC :** de type DIONEX Ultimate 3000, permet de séparer, d'identifier et de quantifier les constituants d'un mélange dans une phase mobile.

IV.2.2 La matrice des essais pour la microencapsulation de l'acide ascorbique :

IV.2.2.1. Choix des facteurs d'étude :

Pour notre étude, nous avons choisi quatre facteurs principaux : la dose de l'acide ascorbique (X1), le rapport (X2) de SiCMC sur PEG (polyéthylène glycol), le pH (X3) du milieu et la masse de TPP (X4) (tripolyphosphate de sodium) (tableau IV.3). Ces paramètres ont été sélectionnés car ils jouent un rôle essentiel dans la formation et la stabilité des microcapsules.

Tableau.IV.3. Les masses minimales et maximales des polymères.

	m _{SiCMC} (mg)	m _{PEG} (mg)	RP
Min	600	300	2
Max	600	100	6
Moy	600	150	4

Où : $RP = \frac{m_{SiCMC}}{m_{PEG}}$

Le tableau (IV.4) représente les facteurs sélectionnés, les variables réelles et codées pour notre étude.

Tableau IV.4. Les facteurs sélectionnés, variables réelles et codées.

	Facteurs	Niveau -1	Niveau 0	Niveau 1
X1	Dose (mg)	100	200	300
X2	Rp	2	4	6
X3	pH	4	6	8
X4	TPP(g)	0,25	1	1,75

IV.2.2.2 La matrice des essais du plan factoriel fractionné à 4 facteurs-2 niveaux et points centraux :

Les essais du plan d'expérience factoriel fractionné, pour l'encapsulation de l'acide ascorbique dans le SiCMC/PEG, sont représentés dans le tableau (IV.5).

Tableau IV.5 : Matrice des essais avec les valeurs réelles et codées des facteurs du plan factoriel fractionné, pour la microencapsulation de l'AA dans SiCMC/PEG/TPP.

	A	B	C	D	X1	X2	X3	X4
1	-1	-1	-1	-1	100	2	4	0,25
2	1	-1	-1	1	300	2	4	1,75
3	-1	1	-1	1	100	6	4	1,75
4	1	1	-1	-1	300	6	4	0,25
5	-1	-1	1	1	100	2	8	1,75
6	1	-1	1	-1	300	2	8	0,25
7	-1	1	1	-1	100	6	8	0,25
8	1	1	1	1	300	6	8	1,75
9	0	0	0	0	200	4	6	1
10	0	0	0	0	200	4	6	1
11	0	0	0	0	200	4	6	1

► Préparation des solutions à pH=4, pH=6 et pH=8 :

Pour ajuster le pH des milieux réactionnels aux valeurs (pH 4, pH 6 et pH 8), des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) 0,2 N et d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1 N ont été préparées :

-Préparation de la solution NaOH 0,1N : on fait dissoudre 0,2g de NaOH dans 50ml d'eau distillée.

-Préparation de la solution HCl 0,2N : 1,70ml de HCl concentré a été dilué dans une fiole de 100ml et complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Les valeurs de pH désirées ont été obtenues par ajout progressif de la solution NaOH (0.1N) ou de HCl (0.2N), à l'aide d'une micropipette, sous agitation continue, jusqu'à atteindre la valeur cible mesurée avec un pH-mètre préalablement étalonné.

IV.2.3 Dosage de l'acide ascorbique et contrôle des essais par spectrophotométrie UV-Visible :

Cette partie détaille la procédure utilisée pour déterminer la concentration d'acide ascorbique dans les échantillons microencapsulés et les taux d'encapsulation, ainsi que le suivi des essais, grâce à la spectrophotométrie UV-Visible.

a) Le choix du solvant :

Le solvant utilisé pour les essais correspond à la solution tampon ajustée au pH spécifique de chaque essai. Le choix tient compte de la solubilité élevée de l'acide ascorbique dans l'eau contrairement à l'éthanol.

b) Choix de la longueur d'onde :

Cette dernière a été déterminée en traçant le spectre UV, par balayage de longueurs d'onde entre 200 et 400 nm, de la solution étalon moyennement concentrée pour les trois pH distincts. Le maximum de la bande d'absorption de l'AA correspond à la longueur d'onde maximale pour chaque valeur de pH.

c) Paramètre de validation analytique pris en compte :

La linéarité : elle a été vérifiée en établissant une gamme de concentrations diluées et uniformément réparties, en se conformant à la loi de Beer Lambert.

1-Préparation de la solution mère de l'acide ascorbique (AA) à 150mg/ml :

15 g d'acide ascorbique ont été dissous dans de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 ml. On complète au trait de jauge avec l'eau distillée.

2-Préparation de la solution fille (1,5mg/ml) :

1 ml de la solution mère à 150 mg/ml a été prélevé à l'aide d'une pipette et dilué dans une fiole jaugée de 100 ml avec de l'eau distillée.

3-Préparation des étalons :

Les solutions étalons de l'AA ont été préparées par dilutions des prélèvements de volumes précis de la solution fille à 1.5mg/ml (tableau IV.6) en utilisant une micropipette, dans une série de tubes à essais de 25 cc, et complétés à des volumes de 10 ml au total par la solution tampon pour différents pH des essais.

Tableau IV.6. Composition et concentrations des étalons de AA.

Étalons	Blanc	1	2	3	4	5
C_{AA} ($\mu\text{g/ml}$)	0	3	6	9	12	15
V_p (μl)	0	20	40	60	80	100
V_{Tampon} (ml)	10	9,98	9,96	9,94	9,92	9,9

4-Courbe d'étalonnage :

Les valeurs des absorbances des solutions étalons ont été mesurées avec un spectrophotométrie UV-visible de marque thermoscientific de modèle évolution 200, par rapport au blanc (solution tampon) à différentes longueurs d'onde d'absorption maximale de AA relatives à chaque valeur de pH (pH=4, pH=6, pH=8). Les différentes courbes d'étalonnage sont représentées sur la figure IV.4.

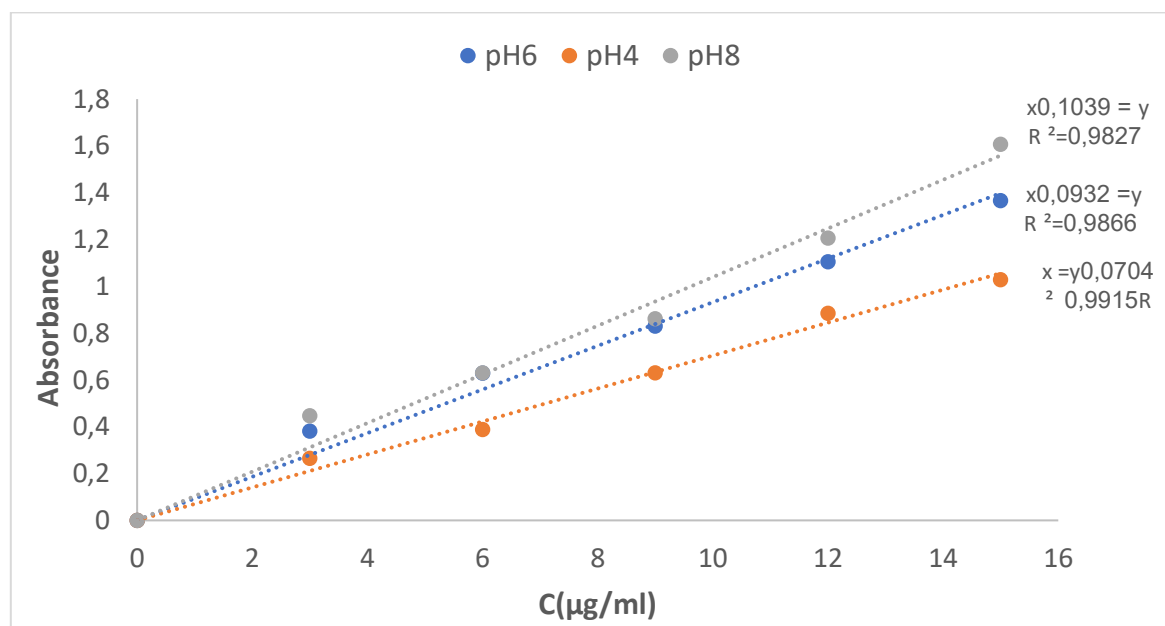


Figure IV.4 : Les courbes d'étalonnage de AA à différents pH des essais.

IV.2.4. Protocole de la microencapsulation :

Le procédé de microencapsulation a été réalisé selon une méthode en deux phases, une phase continue et une phase dispersée, chacune joue un rôle spécifique dans la formation de microparticules encapsulées.

- **La phase continue :** est composé de l'agent réticulant (TPP) de masse précise selon l'essai et dissous dans le tampon à différents pH et volumes correspondant aux pourcentages massiques en TPP de chaque essai dissous dans 20 ml de tampon.
- **La phase dispersée :** Cette phase contient les polymères formant la matrice de la microencapsulation, où la masse de SiCMC a été dissoute dans 10ml d'eau distillée pendant 1 min, le PEG est ensuite ajouté et dispersé pendant 1min. On prélève un volume précis de la solution mère de AA (150mg/ml) correspondant à l'essai considéré, on l'ajoute goutte à goutte pendant 1min à la phase dispersée, sous agitation continue à grande vitesse (600trs /mn) pendant au moins 10min.

La phase dispersée est ensuite prélevée avec une seringue de 10ml, puis ajoutée goutte à goutte à la phase continue pendant 2min. On poursuit l'agitation pendant 1h pour favoriser la formation des microparticules. La suspension obtenue est ensuite filtrée en récupérant le filtrat et le résidu.

Le même protocole est adapté pour la préparation du blanc pour l'analyse UV de chaque filtrat, qui consiste à réaliser des microparticules sous les mêmes conditions des essais sans ajout de l'acide ascorbique.

❖ Analyse des filtrats :

Les 11 filtrats obtenus sont ensuite dilués avec la solution tampon (pH=4 ; 6; 8), en prélevant 20 µl de chaque filtrat auquel on ajoute 9,98ml de la solution tampon correspondant.

Les absorbances trouvées permettent de calculer les concentrations de AA encapsulés et donc les taux d'encapsulation (EE%), en utilisant la relation suivante :

$$EE (\%) = \frac{C_0(\text{initiale}) - C_f(\text{filtrat})}{C_0(\text{initiale})} \times 100$$

Avec :

$$C_0(\text{initiale}) = \frac{C_1 \times V_1}{V_2}$$

C_1 : la concentration de la solution standard (150mg/ml)

V_1 : Volume de l'acide ascorbique ajouté (ml)

V_2 : volume totale (solution et acide ascorbique) (ml)

Pour le calcul de C_f , on utilise l'équation de la courbe d'étalonnage $y = ax + b$ pour chaque Ph.

D'où :
$$C_f = \frac{Abs - b}{a} \times F$$

F : facteur de dilution

Abs : Absorbance.

IV.2.5. Analyse par HPLC :

Cette technique a été utilisée pour déterminer avec précision et sélectivement les concentrations de AA dans les précédents filtrats et les taux d'encapsulation. Les analyses par HPLC ont été effectuées sous les conditions suivantes :

Mode : Isocratique C₁₈

V=20µL

Débit : 1,5 ml/min

Temps d'analyse : 15min

T= 30°C

IV.2.5.1. Préparation de la phase mobile :

La préparation de 1 Litre de phase mobile composée de deux solvants polaires et protiques, Eau distillée/Méthanol à 50/50 (V/V), a été faite en mélangeant 500 ml d'eau distillée (conductivité < 1µS/cm) avec 500 ml de méthanol à 99% de grade HPLC dans un erlenmeyer ou un becher de 1 litre. Ce mélange a été acidifié avec quelques gouttes d'acide orthophosphorique à 85% (d=1.7) jusqu'à un pH de 3. La phase mobile est transférée dans un flacon transparent propre et sec de 1 Litre et placé au-dessus de l'appareil UHPLC 3000. On introduit dans le flacon de la phase mobile un capillaire munit d'un filtre microseringue de 0.45 µm, celle-ci sera transférée par à une série de pompes dans la vanne rhéodyne puis dans la colonne C18 pour la séparation chromatographique. La détection des pics et l'analyse des signaux est faite à la sortie de la colonne par un spectrophotomètre UV couplé à la HPLC. Un programme (Chromeleon) d'acquisitions et de traitement des données des absorbances à une longueur d'onde fixe de 254 nm, permettra de tracer les chromatogrammes et de préciser les aires des pics ainsi que leurs temps de rétention relatifs au pic de l'acide ascorbique.

IV.2.5.2. Préparation de la solution standard de l'acide ascorbique et des filtrats :

-**La solution standard de AA à 1,5 mg/ml** : est préparée en dissolvant 30mg de AA dans 20ml d'eau distillée. On prélève ensuite 1ml de cette solution, auquel on ajoute 9ml d'eau distillée (facteur de dilution 10fois).

- **Les filtrats dilués 100 fois** : 0,2 ml de filtrat sont prélevés et complétés avec 19,8 ml d'eau distillée, quelques gouttes d'acide orthophosphoriques sont ensuite ajoutées pour acidifier les solutions.

On prélève un volume de 1.5 ml de chaque solution préparée avec une pipette de 2 ml, dans une série de vials de 1.5 ml ambrés, propres, rebouchés et étiquetés.

IV.2.5.3. Quantification des concentrations de l'acide ascorbique par HPLC :

Afin de mieux préciser la concentration de l'acide ascorbique encapsulé dans les microsphères, une méthode de quantification par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été employée.

Cette technique repose sur la mesure de l'aire du pic chromatographique, proportionnelle à la concentration de l'analyte. La démarche suivante présente les étapes de calcul utilisé pour déterminer les concentrations des différents filtrats à partir de la solution standard de AA.

La loi de quantification qui exprime l'aire du pic de l'AA en fonction de sa concentration dans les solutions de filtrats et du standard est : $A = K.C$

A : aire du pic au temps de rétention de AA.

C : concentration de l'échantillon (mg/ml)

K : constante de proportionnalité qui dépend de la nature de l'analyte et des conditions de séparation.

- **Concentration de la solution standard de AA :**

La concentration de la solution standard de AA est calculée comme suit :

$$C_0 = \frac{30}{20} = 1,5 \text{ mg/ml} \implies C_E = \frac{1,5}{10} = 0,15 \text{ mg/ml}$$

$$\text{D'où : } A_E = k.C_E \quad A_E = 97,018 \text{ mAu} \cdot \text{min}$$

- **Concentration des filtrats :**

Le calcul de la concentration pour chaque échantillon de filtrat est établi selon la relation :

$$C_i = \frac{A_i}{A_e} \cdot C_E \cdot F$$

Avec :

C_i : la concentration du filtrat (mg/ml)

A_i : l'aire de pic de la solution de filtrat (mAu*min)

A_e : aire de pic de la solution standard (mAu*min)

F : facteur de dilution (F=100).

C_E : concentration de la solution standard de AA.

IV.2.6 Etude de la cinétique de libération de l'acide ascorbique des microparticules de SiCMC/PEG/TPP par dissolutest :

IV.2.6.1. Préparation du milieu physiologique : [9]

Le milieu physiologique intestinal, ajusté à un pH=6,8 a été préparé à l'aide d'une solution tampon phosphate (KH_2PO_4). Pour cela, 6,8 de phosphate mono potassique ont été dissous dans 250 ml d'eau distillé. A cette solution, on a ajouté 77ml de soude NaOH à 0,2N, le volume totale a ensuite été complété à 1L avec de l'eau distillée.

IV.2.6.2. Courbe d'étalonnage de AA dans pH=6,8 :

On réalise une courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique dans le milieu physiologique à pH=6.8, pour suivre et contrôler les concentrations de AA au cours de la cinétique de libération des microparticules de SiCMC/PEG/TPP. La courbe d'étalonnage est représentée par la figure IV.5.

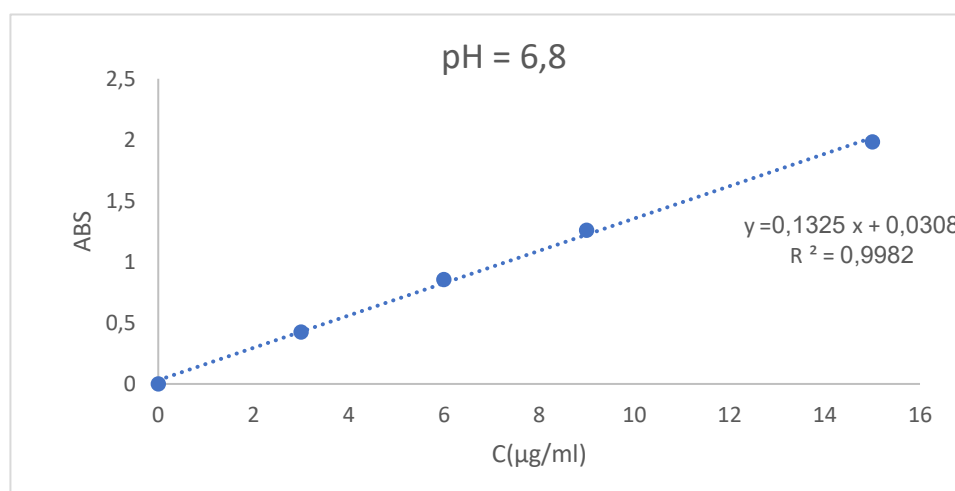


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage en AA (µg/ml)

IV.2.6.3. Protocole de l'étude cinétique de libération de AA dans les microsphères : [9]

Le milieu physiologique préparé est introduit dans un dissolvest à 8 godets de 900 ml muni d'un système d'agitation à 50 tours/min et une température de $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. On dissout une masse de 150mg de microsphères ayant le meilleur taux d'encapsulation pour les différents pH (essai 3 pour pH=4, essai 5 pour pH=8 et essai 10 pour pH=6) dans 3 godets distincts contenant le même milieu physiologique.

On effectue des prélèvements de 2ml à l'aide d'une seringue de 5ml suivant des intervalles de temps choisis pendant 3 heures. Ceux-ci sont filtrés avec le filtre micro seringue, dans des tubes à essai numérotés et complétés avec 3ml de solution tampon pour différentes valeurs de pH. Les solutions sont ensuite dosées par spectrophotométrie UV-visible aux longueurs d'onde maximales correspondantes, pour déterminer les concentrations de AA libéré en fonction du temps des 3 formulations.

Le tableau IV.7 présente les différents prélèvements effectués dans les 3 godets pour chaque temps.

Tableau IV.7 : Temps et volume de la cinétique de libération

Temps(min)	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180
Vp (ml) (essais 3, 5, 10)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
VpH=6,8 (ml)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

IV.2.6.4. Cinétique de libération de AA dans la gélule :

Le même protocole et le même prélèvement des volumes ont été appliqués pour l'étude de la cinétique de libération de AA, réalisée sur une gélule préparée par introduction de 150 mg des microparticules de AA de l'essai 3, correspondant au meilleur taux d'encapsulation. Cette étape permet de comparer le profil de la cinétique de libération de notre formulation conditionnée dans un produit fini de type gélule, à celle sans conditionnement (microparticules).

IV.2.6.5. Méthode de quantification des masses de AA libérées :

La relation suivante nous permet de quantifier les quantités m_t de l'acide ascorbique libéré au cours du temps par dissolution, soit à partir des microsphères ou bien de la gélule.

$$m_t \text{ libéré } (\mu\text{g}) = \frac{Ct \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \right) \cdot 900(\text{ml})}{1000}$$

où, C_t : est la concentration de AA libéré dans le milieu à l'instant t .

Le taux libéré Q_t de AA en fonction du temps est exprimé par la relation suivante :

$$Q_t (\%) = \frac{m_t}{m_{\max}} \cdot 100$$

Avec :

$m_{\max}$: est la masse initiale encapsulée dans les microsphères relatives à chaque essai ou bien la masse maximale libérée à saturation.

IV.3. L'adsorption :

Dans cette troisième partie, nous présentons l'étude de l'adsorption d'un colorant textile, le Bezactive Orange HE-R, sur notre matériau préparé et modifié, la cellulose microcristalline siliciée (SiCMC), en vue d'évaluer son efficacité d'adsorption de colorants dans l'eau.

IV.3.1. Présentation des réactifs utilisés :

► **Chlorure de sodium (NaCl)** : Le produit utilisé est caractérisé par :

- ♦ La masse moléculaire : 58,44g/mol.
- ♦ La pureté : 99%.
- ♦ Solubilité : Très soluble dans l'eau.
- ♦ Origine : Prolab.

► **Bezactive Orange (HE-R)** : est un colorant textile réactif de la famille des monochlorotriazine, de par leur composition chimique et leur propriété sont utilisés pour la teinture de la cellulose, des fibres cellulosiques régénérées. Le principe de liaison du colorant à la cellulose repose sur une réaction entre les groupements OH de la cellulose et les groupes réactifs du colorant est chimiquement lié à la fibre par cette réaction [10,11]. Il est caractérisé par :

♦ La formule chimique : $C_{58}H_{30}Cl_2N_{14}Na_8O_{26}S_8$

♦ La masse moléculaire : 1850.29 g/mol

♦ Solubilité : Très soluble dans l'eau.

♦ La charge : Anionique

Sa structure chimique est présentée dans la figure (IV.9) :

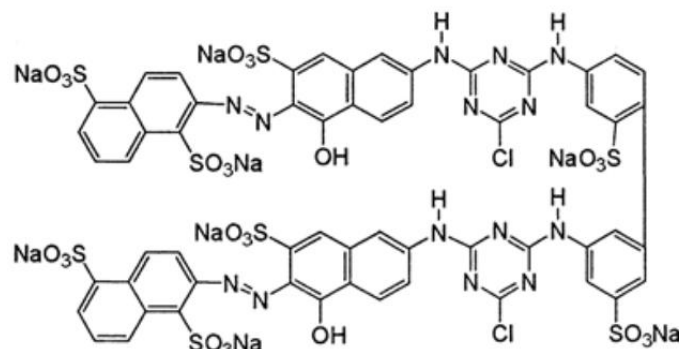


Figure IV.6 : Structure chimique du bezactive orange HE-R [11].

♦ Analyse de la structure :

- Groupements diazo $-N=N-$: Typique des colorants azoïques (donne la couleur).
- Groupes sulfonates $-SO_3Na$: Rend le colorant soluble dans l'eau et anionique.
- Noyaux aromatiques hydroxylés $-OH$: Favorisent l'intensité colorante et la réactivité.
- Cycle triazine avec Cl (monochlorotriazine) : Le groupement réactif clé (c'est lui qui se lie à la fibre lors de la teinture).
- Groupes SO_3Na supplémentaires sur l'autre cycle : Accroissent la solubilité et améliorent la diffusion dans les fibres.

► **Bleu de méthylène (BM)** : Le bleu de méthylène est une substance colorée largement utilisée dans différents domaines. Il est connu pour sa couleur bleue intense et sert souvent dans les expériences scientifiques, les études et certaines applications pratiques. Le colorant utilisé est caractérisé par :

♦ **Nom chimique** : Chlorure de méthylthioninium

♦ **Formule brute** : $C_{16}H_{18}ClN_3S$

♦ **Aspect** : Poudre cristalline bleue foncée.

♦ **Solubilité** : Soluble dans l'eau.

♦ **Charge** : Cationique.

IV.3.2. Matériels utilisés :

-Becher de 50ml, 100ml et 250ml et 1L.

-Tubes à essais

-Entonnoir

-Papier filtre

-Pipette de 2ml

-Des filtres microseringues

-Seringues.

IV.3.3. Détermination du pH de charge nulle de SiCMC :

Le pH_{pzc} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide est nulle. C'est-à-dire que les sites chargés initialement seront neutralisés par une solution à différents pH, de telle sorte à produire une charge globale nulle de la surface du matériau. Cette propriété résulte de la présence de groupes fonctionnels à la surface des adsorbants, susceptibles d'être protonés ou

déprotonés selon le pH du milieu. En conséquence, la surface est généralement positive à pH acide et négative à pH basique. Le pH_{pzc} est donc un paramètre important des adsorbants, car il aide à comprendre l'adsorption des espèces chargées (anioniques ou cationiques) ainsi que l'influence du pH sur le processus de l'adsorption. En effet, l'adsorption des espèces chargées sur des surfaces elles-mêmes chargées est généralement fortement influencée par des forces d'attraction ou de répulsion électrostatiques [12].

Pour le déterminer, la méthode de variation de pH a été utilisée. Une série de solutions de NaCl 0,01 M (50 mL chacune) a été préparée, avec un pH initial (pH_i) ajusté de 3 à 10 (3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8 : 9 : 10) avec un pas de 1, par ajout de HCl (0,2 N) ou de NaOH (0,1 N).

Une masse de 200mg de SiCMC a été ajoutée dans chaque bécher. Ces derniers sont scellés et agités pendant 24h à température ambiante. Le pH final de chaque solution a été mesuré, ainsi le pH_{pzc} est déterminé graphiquement en traçant la courbe pH_{final} = f(pH_{initial}), il correspond au point où pH_{final} = pH_{initial}.

IV.3.4. Étude de la surface spécifique de SiCMC :

L'étude de la surface spécifique de la SiCMC est importante pour mieux comprendre sa capacité à adsorber les colorants. Cette caractérisation permet d'évaluer l'efficacité de la SiCMC comme adsorbant dans le traitement des eaux colorées. Pour cela nous avons utilisé le test au bleu de méthylène, qui permet d'estimer la surface active accessible du matériau.

-Protocole expérimental : [13]

Une solution de bleu de méthylène à 10g/L a été préparée, puis introduite dans une burette graduée de 50ml. 1g de l'adsorbant est introduit dans un bécher de 250ml contenant 100ml d'eau distillée, puis mis sous agitation pendant 5min. Au bout de 5min d'agitation, 1ml de la solution de bleu de méthylène est déversée par la burette dans la suspension de l'adsorbant. On laisse sous agitation continue pendant 5min encore, puis on effectue le premier prélèvement d'une goutte de la suspension avec le bout d'une baguette de verre, qu'on dépose sur le premier point marqué au crayon au-dessus d'un papier filtre Whatman. L'opération est répétée autant de fois jusqu'à l'observation d'une auréole. A la fin, on calcule le volume total de solution de bleu de méthylène déversé pour déterminer la surface spécifique en utilisant l'équation suivante :

$$VBS = \frac{V}{m}$$

Où

v : volume de bleu ajouté en cm³

m : La prise d'essai

La surface spécifique totale de la prise d'essai est donnée par :

$$SST \text{ (m}^2\text{/g)} = 20,93 * VBS$$

Le même test a été réalisé pour déterminer la surface spécifique de l'hydrosol ainsi que du CMC, pour comparer leurs surfaces spécifiques.

IV.3.5. La matrice des essais de l'adsorption du colorant textile (BO) :

IV.3.5.1. Choix des facteurs d'étude :

Pour notre étude de l'adsorption du colorant, nous avons sélectionné quatre facteurs principaux (tableau IV.8): la concentration du colorant, la masse de SiCMC (cellulose microcristalline siliciée), le pH du milieu et la température. Ces paramètres ont été choisis en raison de leur influence directe sur l'efficacité du processus et du mécanisme de l'adsorption, ainsi que sur l'interaction entre l'adsorbant et le colorant.

Tableau IV.8 : Les facteurs étudiés, les valeurs réelles et codées pour l'adsorption du colorant.

	Facteurs	Niveau -1	Niveau 0	Niveau1
X1	Concentration de colorant (mg/l)	100	200	300
X2	Masse de SiCMC (mg)	10	55	100
X3	Ph	3	6	9
X4	Température (°C)	20	40	60

IV.3.5.2. La matrice des essais :

L'ensemble des données concernant la matrice des facteurs, leurs valeurs réelles et codées des 10 essais pour l'adsorption du colorant textile sur SiCMC, ont été établi selon le programme Minitab et représenté dans le tableau (IV.9).

Tableau IV.9 : La matrice des essais du plan factoriel fractionné à 4 facteurs-niveaux et 2 points centraux, pour l'adsorption du colorant (BO) sur SiCMC.

Nbr d'essais	X1	X2	X3	X4	C(mg/l)	m(mg)	pH	T°
1	-1	-1	-1	-1	100	10	3	20
2	1	-1	-1	1	300	10	3	60
3	-1	1	-1	1	100	100	3	60
4	1	1	-1	-1	300	100	3	20
5	-1	-1	1	1	100	10	9	60
6	1	-1	1	-1	300	10	9	20
7	-1	1	1	-1	100	100	9	20
8	1	1	1	1	300	100	9	60
9	0	0	0	0	200	55	6	40
10	0	0	0	0	200	55	6	40

IV.3.5.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage du Bezactive pour différents pH :

Les solutions des différents pH= 3, 6, 9 des essais ont été contrôlées au moyen d'un pH-mètre préalablement étalonné à l'aide des solutions tampons appropriées. La solution fille, de concentration C = 100 mg/L en colorant, a été préparée en dissolvant 10 mg de colorant dans une fiole jaugée de 100 mL, et complétée avec la solution tampon jusqu'au trait de jauge.

À partir de cette solution, nous avons prélevé les volumes suivants en ml : 2, 4, 6, 8, 10 dans des tubes à essai de 25 cc, et complété à 10 ml avec la solution tampon correspondante à chaque pH.

Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV. Les $\lambda_{\max}$ ont été déterminées après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de la solution du colorant à différents pH. Les valeurs obtenues sont très proches de l'ordre de : $\lambda_{\max} = 493$ nm pour pH = 3 ; $\lambda_{\max} = 490$ nm pour pH = 6 et pH = 9.

L'analyse des étalons préparés a permis d'établir les trois courbes d'étalonnage, qui sont similaires et montrent que l'absorption du colorant ne dépend pratiquement pas du pH pour le domaine étudié (Figure IV.7).

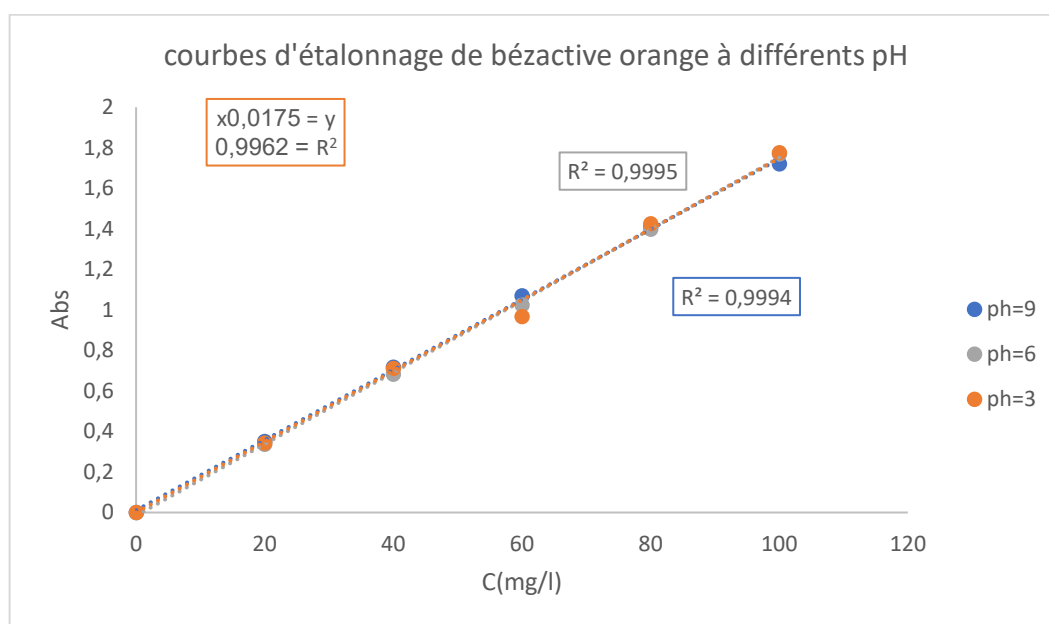


Figure IV.7 : Courbe d'étalonnage du bezactive Orange (BO) à différents pH.

IV.3.6. Étude de l'adsorption du colorant (Bezactive orange) sur SiCMC :

IV.3.6.1. Protocole expérimentale :

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans des béchers en mode batch. Une masse donnée de colorant a été mise en contact avec 100 ml d'une solution tampon, sous agitation pendant une minute, on ajoute ensuite la masse de l'adsorbant selon l'essai. Le mélange est soumis à une agitation de 600 tr/min. Une fois la SiCMC est introduite on compte le temps, des prélèvements ont été effectués à différentes intervalles de temps pendant une durée de 3h.

Les concentrations résiduelles du colorant sont déterminées par mesure de l'absorbance à la longueur d'onde $\lambda_{\max}$, correspondant au maximum d'absorption de l'adsorbat.

Les concentrations résiduelles du colorant sont obtenues grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage avant chaque analyse.

IV.3.6.2. Calcul des quantités adsorbées (q_t) :

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) à l'instant t, noté q_t (mg/g), est exprimée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \quad (\text{IV.1})$$

C_i : Concentration initiale du colorant (mg/l);

C_t : Concentration du colorant à l'instant t (mg/l);

m : Masse de l'adsorbant (g);

V : Volume de la solution (ml).

IV.3.6.3. Rendement de l'adsorption :

C'est le rapport entre la quantité de colorant adsorbée à un instant donné et la quantité initialement présente dans la solution aqueuse.

$$R (\%) = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

IV.3.7. Effets des paramètres sur l'adsorption du colorant BO par SiCMC :

Pour améliorer le pouvoir adsorbant du SiCMC vis-à-vis le colorant, nous avons opté pour l'optimisation des principaux facteurs : concentration initiale du colorant, masse de SiCMC, la température,

IV.3.7.1. Effet de la concentration initiale du colorant :

À travers l'étude nous avons fixé la masse de SiCMC à 100mg en variant la concentration du colorant allant de 100 jusqu'à 500mg/L. Les différentes solutions ont été préparées dans 100ml de tampon à pH=3. L'ensemble a été agité à une vitesse de 600tr/min un temps de contact 1h. Il est à noter que l'adsorption a été réalisée à température ambiante (25 ± 2 °C). Les résultats trouvés, suite à cette étude, ont été utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption et vérifier la validité des modèles de Langmuir.

IV.3.7.2. Effet de la température (étude thermodynamique) :

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption du coulorant, nous avons mélangé une masse de 100mg de SiCMC avec un volume de 100 ml du tampon et une concentration de 100mg/l du colorant. L'adsorption a été réalisée à des températures variant de 24 °C (ambiante) à 50 °C.

IV.3.7.3. Effet de la masse de l'adsorbant :

Pour l'optimisation de la masse de SiCMC utilisée, on a introduit différentes masses (100,300,600, 1000mg) de SiCMC dans 100ml de tampon ph=3 avec 100mg/l de colorant. L'agitation est assurée durant 1h à une vitesse de 600 tr/min et à une température de (25 ± 2 °C).

IV.4. Techniques de caractérisation des matériaux :

-Les échantillons obtenus (SiCMC, hydrosol, SiCMC à pH=3) et la CMC sont caractérisés par 2 techniques : La diffraction de rayons X et la spectroscopie a transformée de fourrier (IRTF).

- Les échantillons présentant les meilleurs taux d'encapsulation (3, 5 et 10) ainsi que l'acide ascorbique ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge.

-Le Bezactive Orange (BO) et le résidu ont également été caractérisés par IRTF.

IV.4.1. La diffraction de rayons X :

Les analyses ont été faites au niveau du CRAPC, par un diffractomètre de type PANalytical et le modèle est Empyrean, dans un domaine d'angles 2θ de 5° à 80° .

IV.4.2. La spectroscopie a transformée de Fourier (FTIR) :

-Les analyses de nos échantillons (CMC, SiCMC, hydrosol, SiCMC à PH=3) ont été effectuées à l'université de Bejaia au laboratoire de recherche LTMGP en utilisant un appareil Thermo Scientific Nicolet Is5 équipé d'un SMART ID1, en mode de Transmission.

La préparation des pastilles a été réalisée au CRAPC-Bejaia, en mélangeant 2mg de poudre d'échantillon sec avec 100 mg de KBr anhydre séché au préalable à 80°C dans une étuve. Le mélange est finement broyé et comprimé dans un moule de 1.3cm de diamètre sous 6 tonnes pendant 3min dans une presse hydraulique pour infrarouge.

-Pour les analyses des microsphères (3, 5 et 10) ainsi que de l'acide ascorbique, la préparation des pastilles a été réalisée au Laboratoire 12 du bloc 11 affilié au Département de Génie des Procédés. On a pesé 100 mg de KBr, auxquels ont été ajoutés 5 mg de poudre pour les pastilles des microsphères, et 2 mg pour celle de l'acide ascorbique. Le mélange a été pressé sous 5 tonnes pendant 3 minutes.

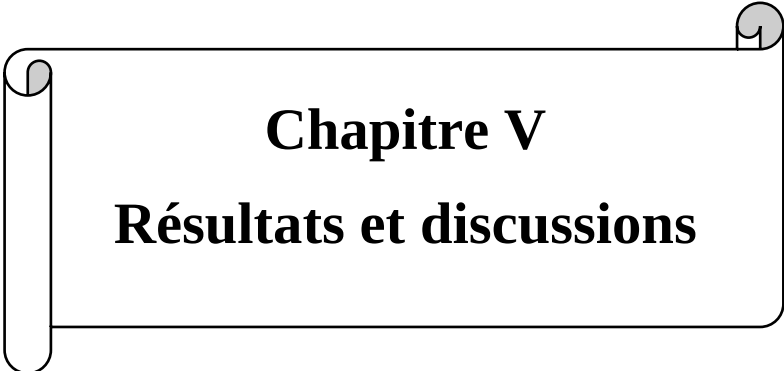
- La caractérisation du Bezactive Orange (BO) ainsi que du résidu issu de l'essai 7 a été effectuée par spectroscopie infrarouge (IRTF). Pour la préparation des pastilles, 1 mg de colorant séché à 100°C pendant 24 h a été mélangés à 100 mg de KBr pour le BO, et 5 mg de résidu avec 100 mg de KBr pour l'échantillon résiduel. Les mélanges obtenus ont été comprimés sous une pression de 6 tonnes pendant 3 minutes.

IV.4.3. Observations microscopiques optiques :

À l'issue des expérimentations, une analyse par microscopie optique a été réalisé sur les échantillons suivants : la CMC, l'hydrosol, la SiCMC, ainsi que les échantillons issus de la microencapsulation présentant les meilleurs taux d'encapsulation (échantillons 3, 5 et 10), et le résidu de l'adsorption de BO de l'essai 7, à différents grossissements x4, x10, x40 correspondant aux échelles 100 μm , 40 μm et 10 μm .

Références bibliographiques IV

- [1]: W.E. James, « Method for making silica hydrosol», (U.S. Patent No 2,466,842). United States Patent and trademark office, 12 Avril 1949.
- [2]:C. Chen et al, « Method for preparing pharmaceutic silicified microcrystalline cellulose by silica hydrosol», method (CN106377771A). Chinese National Intellectual Property Administration, 2017.
- [3]: Elzbieta.S, A.Gegotek, « antioxidative and anit-inflammatory activity of ascorbic acid», Antioxidants 2022, 11, 1993.
- [4]: A. Ali et al, « Potential of ascorbic acid in human health against different diseases: an updated narrative review», international journal of food properties, 27:1,493-515, 2024.
- [5]:Anna.H et al, Comparative evaluation of sodium tripolyphosphate production technologies with the use of a complex quality method”, polish journal of chemical technology, 22, 4, 48-54, 2020.
- [6]: Mostafa.S, Rabiee.N, « Customizing nano-chitosan for sustainable drug delivery», Journal of Controlled Release, Volume 350, October 2022, Pages 175-192.
- [7]: Sherif.A.G et al, « Polyethylene glycol: Properties, applications, and challenges», Journal of Advanced Biomedical and Pharmaceutical Sciences, 7 (2024) 26 – 36.
- [8]:Mohamed.I et al, “Polyethylene glycol (PEG): the nature immunogenicity, and role in the hypersensitivity of PEGylated products”, Journal of controlled release, Volume 350, pages 260-267, 2023.
- [9]: T.Lamia, «Encapsulation de la vitamin E par des cyclodextrines, liposomes et PEG. Application dans la cryconservation spermatique animale », Thèse de doctorat, université de Bejaia, 2020/2021.
- [10]: *Bezaktiv - Application en WEB*, document sans auteur, Scribd, [en ligne], s.d. Disponible sur : <https://fr.scribd.com/document/683232415/Bezaktiv-Application-en-WEB> (consulté le 28 mai 2025)
- [11]: *Reactive Orange 84*, World Dye Variety, [en ligne], s.d. Disponible sur : <https://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-orange-84.html> (consulté le 28 mai 2025)
- [12]: Dr. Eckhard Worch, « Adsorption Technology in Water Treatment, Fundamentals, Processes, and Modeling », Dresden University of Technology Institute of Water Chemistry, Germany,2021.
- [13] : Pr. Mohamed.B, « les TPs géométriques appliqués : TP1 Bleu de méthylène ».



Chapitre V

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous allons présenter les principaux résultats obtenus au cours de notre travail expérimental.

Nous avons d'abord réalisé la caractérisation des matériaux nécessaires à l'étude, en utilisant des techniques tels que la diffraction de rayon X, la spectroscopie infrarouge et la microscopie optique. Ensuite, nous avons étudié la microencapsulation de l'acide ascorbique par le système SiCMC/PEG, puis nous avons poursuivi ce travail par des tests d'adsorption d'un colorant (BO) sur le SiCMC, pour évaluer sa capacité d'adsorption. Enfin, des observations microscopiques optiques sur les échantillons élaborés ont été effectuées pour préciser leur morphologie, texture et taille des microparticules.

V.1. Caractérisation des matériaux :

Avant d'évaluer les performances des matériaux pour des applications telles que la microencapsulation et l'adsorption, la caractérisation physico-chimique de ces derniers doit être faite au préalable.

V.1.1. Caractérisation par diffraction de rayon X (DRX) :

L'analyse a été réalisée pour évaluer la structure cristalline des matériaux, notamment la CMC avant et après modification, par comparaison au diffractogramme X de référence [1] (Figure V.1). Ce qui permet d'identifier les phases cristallines présentes et de déterminer les modifications apportées, aussi discuter la structure de l'hydrosol obtenu.

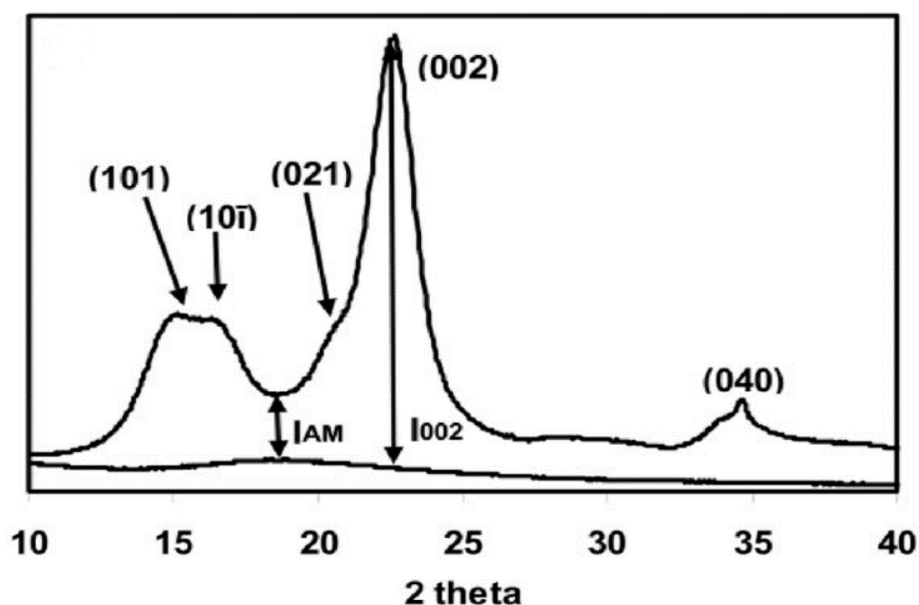


Figure V.1 : Diffractogramme X de CMC [1]

La figure suivante (V.2) présente les diffractogrammes X obtenues pour les échantillons de CMC, SiCMC à pH=3 et SiCMC, le gel hydrosol de silice.

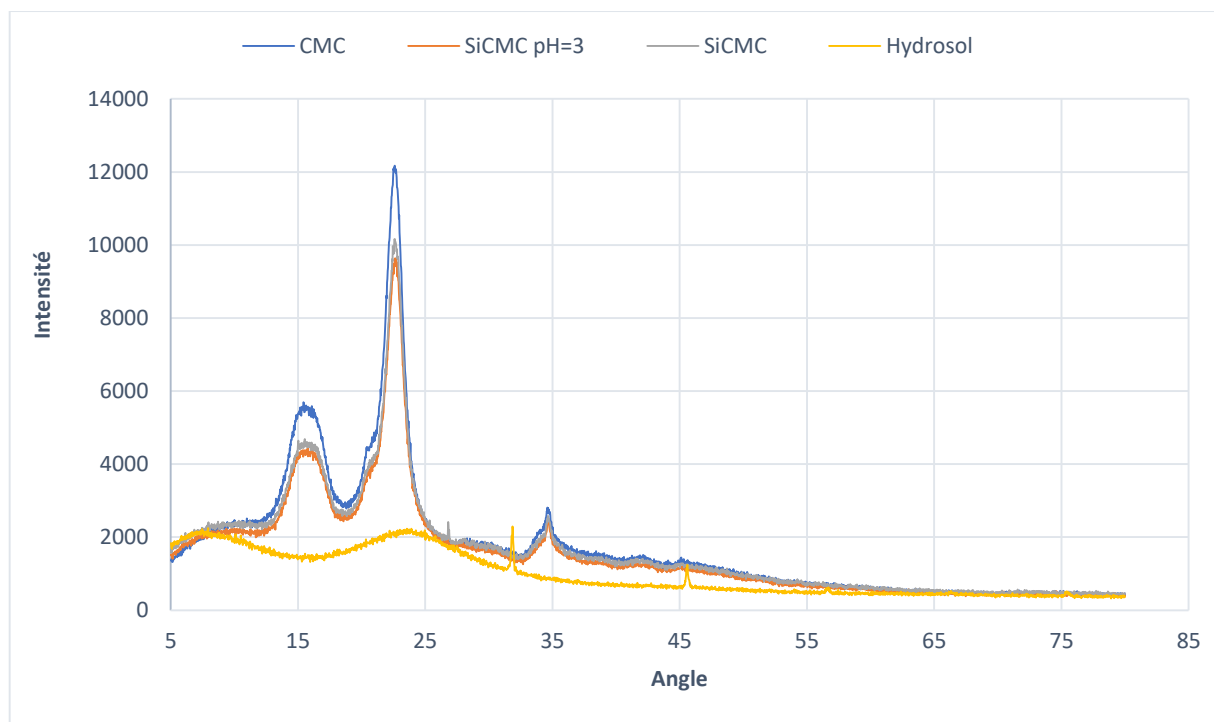


Figure V.2 : Diffractogrammes X des échantillons de CMC, SiCMC, SiCMC à pH=3 et l'hydrosol de silice.

-D'après les résultats obtenus de la figure (V.2) on constate que les 2 échantillons présentent des structures semi-cristallines similaires, notamment à environ $2\theta \approx 15^\circ$, 22° et 34° , traduisant une structure typique de la cellulose microcristalline indiquée dans la littérature [2] (Figure V.1). A l'exception de l'intensité des pics de SiCMC qui sont moins intenses, ce qui indique une réduction de la cristallinité après incorporation de la silice, à pH acide, favorable aux interactions avec les chaînes de la cellulose. Ceci provoque une diminution du degré de cristallinité et une augmentation du caractère amorphe du matériau. Contrairement au pic de SiCMC dans l'eau distillée (pH neutre) qui est plus intense et de ce fait plus cristallisé.

Ce degré de cristallinité a affecté le choix du matériau à utiliser (SiCMC à pH=3) pour les différentes applications ciblées. Différentes études ont montré l'intérêt et l'importance d'utiliser des matériaux amorphes.

-Pour la microencapsulation : l'utilisation de la forme amorphe présente de nombreux avantages. Contrairement aux formes cristallines, les systèmes amorphes permettent d'augmenter la solubilité apparente et par conséquent la biodisponibilité des principes actifs. En particulier les matériaux poreux offrent une structure amorphe dotée d'une très grande surface spécifique, favorisant ainsi une forte capacité de charge des composés à encapsuler [2].

-Pour l'adsorption : La cristallinité influence la capacité d'adsorption via 3 facteurs principaux ; la surface spécifique, l'énergie de surface et la structure poreuse. Les matériaux amorphes offrent une plus grande surface spécifique, une énergie de surface plus élevée et une structure poreuse plus désordonnée. Ce qui renforce la capacité d'adsorption, en particulier comme le cas de la silice amorphe comparée à sa forme cristalline [3].

-Le diffractogramme X de l'hydrosol de silice présente deux bandes larges (absence de pics) à 2θ entre 5° et 10° et entre 15° et 30° de faibles intensités, caractéristiques des matériaux amorphes. Ce dernier présente une structure polymérisée formée d'unités silicatées, pouvant s'organiser en chaînes linéaires, en couche (2D) ou bien en un réseau à 3D [2] selon le degré de condensation de l'espèce silicatée (figure V.3).

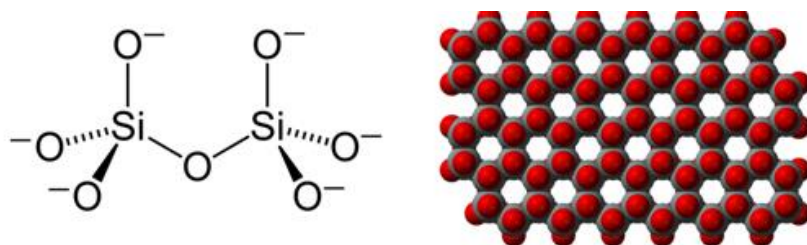


Figure V.3 : La structure de silicate 2D et 3D [4].

V.1.2. Analyse par IRTF :

L'analyse par spectroscopie IR révèle l'existence de différentes bandes de vibration, de déformation et d'élongation dans les poudres des échantillons CMC, SiCMC (pH=3, pH neutre) et l'hydrosol. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (V.4).

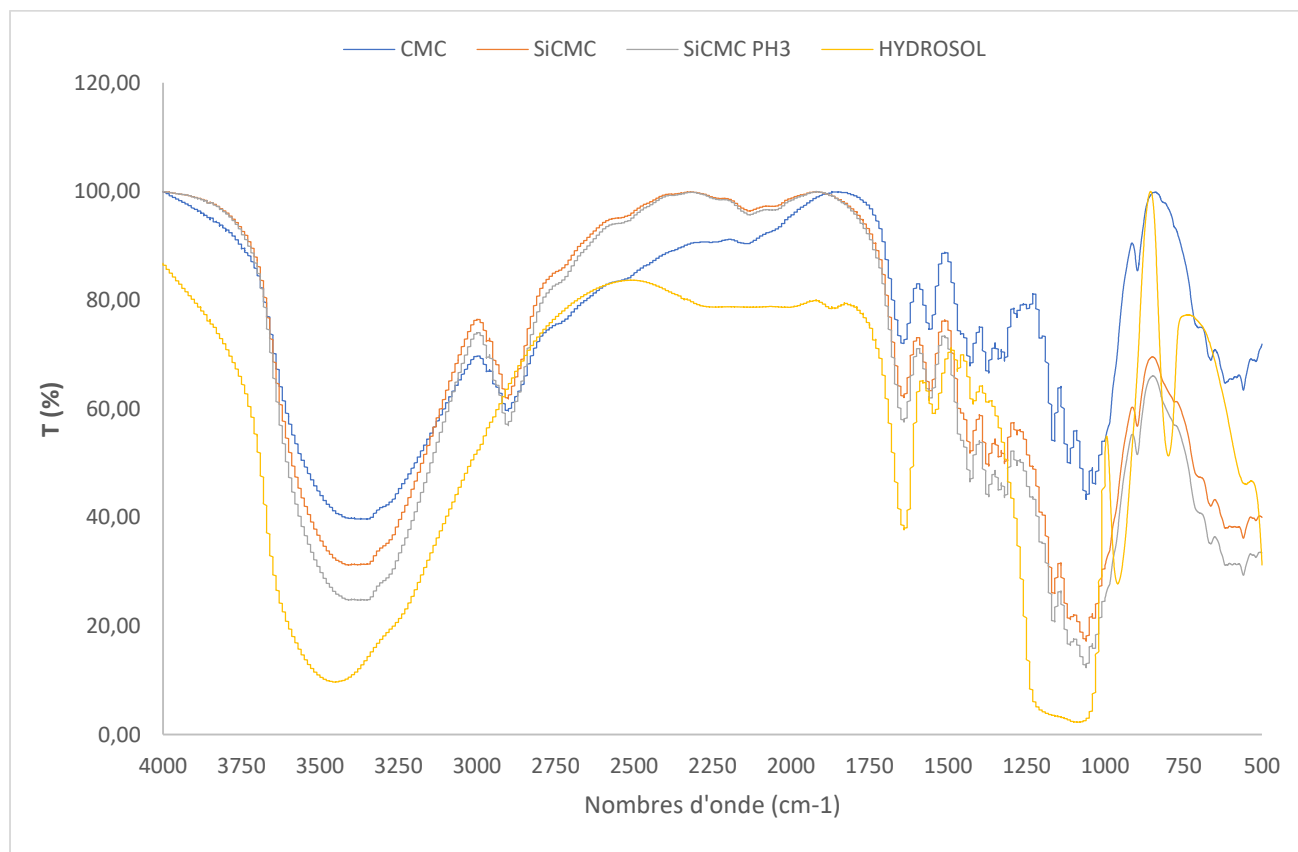


Figure V.4 : Spectres infrarouges des échantillons : CMC, SiCMC, SiCMC à pH=3 et l'hydrosol.

- **Bande large (3500-3200)** : cette bande est attribuée aux vibrations d'élongations des liaisons O-H des groupements hydroxyle présents dans la structure de la cellulose, on remarque une intensité plus élevée pour SiCMC à pH 3 que pour SiCMC. Celle de CMC est moins intense. Ceci est dû à la formation d'une liaison hydrogène entre les groupements OH avec l'oxygène de la liaison Si-O de la silice (formation de liaison -Si-O-cellulose).



- **Bande à environ 2900 cm^{-1}** : Cette bande correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupements méthylène (CH_2) dans la structure de la cellulose [5]. Cette bande est présente dans tous les échantillons, mais elle est légèrement plus marquée dans le SiCMC et augmente plus au pH 3, ce qui peut s'expliquer par l'influence du greffage du groupement Si-O de la silice sur le carbone du groupement CH_2 -OH en position 6 du cycle glucoside de la cellulose modifiée.

- **Région 1700 - 1500 cm^{-1}** : se trouvent les fréquences de déformation angulaire des groupes C-O-H dans les unités du glucoside et des CH_2 -OH en position C6 de CMC. Cette bande IR est plus remarquable pour SiCMC à pH=3 comparée à SiCMC, en raison de la formation d'une liaison hydrogène sur l'oxygène de la liaison $-CH_2-OH^+-Si$ plus importante à pH 3. Pour l'hydrosol, on observe aussi une déformation dans le plan de la liaison OH du groupement silanol Si-OH de la silice.

- **Région 1500-1300 cm^{-1}** : apparaissent les bandes moyennes à faibles des vibrations de déformation dans le plan des groupes CH_2 des carbones en position 6 et des CH des cycles glucosides.

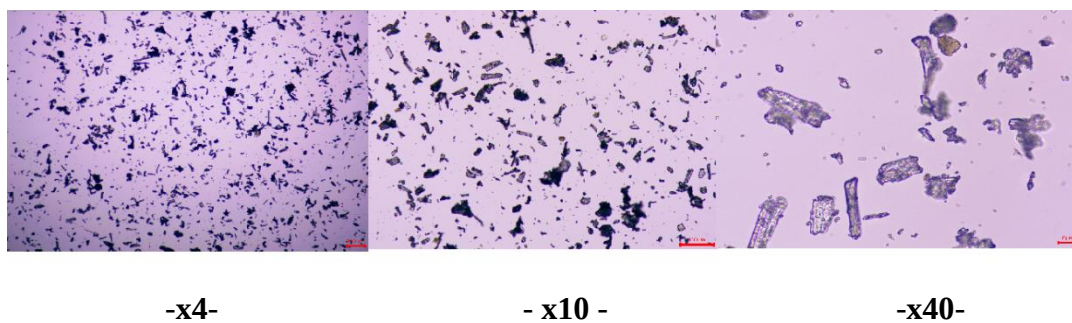
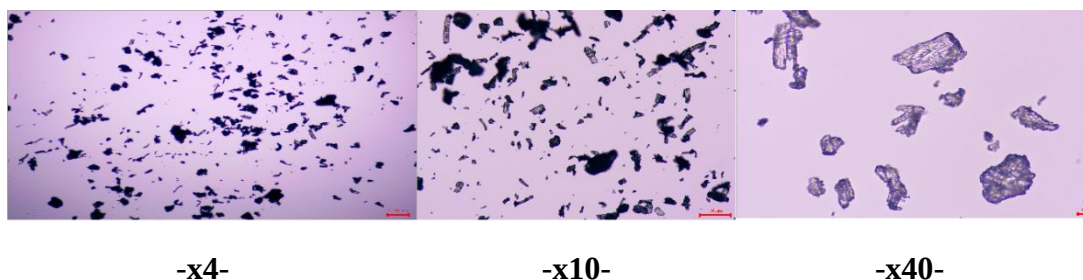
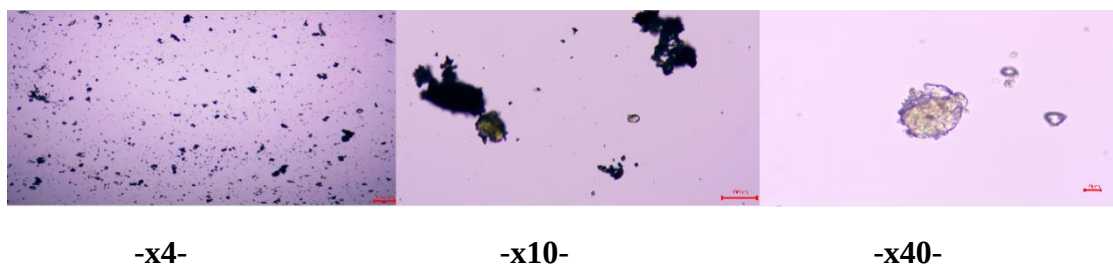
- **Région 1200-1000 cm^{-1}** : de fortes bandes caractéristiques des vibrations Si-O-Si pour les 4 matériaux, ce qui confirme la présence d'une structure silicatée. Elle est bien marquée pour SiCMC à pH=3 traduisant l'incorporation de la silice. Tandis que la CMC présente des bandes plus faibles dans cette zone.

- **vers 800 cm^{-1}** : vibration Si-O typique de la silice amorphe dans l'hydrosol et dans les SiCMC.

Nous avons consigné dans le tableau V.1 les valeurs des nombres d'ondes des bandes d'absorption IR, des différentes liaisons chimiques et groupements fonctionnels, qui caractérisent chacun des matériaux ainsi que l'aspect des bandes IR dû aux changements dans les structures après modification chimique.

Tableau V.1 : bandes et fréquences d'absorption IR des liaisons et groupements fonctionnels de CMC, SiCMC, SiCMC à pH 3 et de l'hydrosol silicaté.

CMC		Hydrosol de silice		SiCMC		SiCMC à pH 3	
ν (cm^{-1}) et aspect	Type de Liaison et de vibration	ν (cm^{-1}) et aspect	Type de Liaison et de vibration	ν (cm^{-1}) et aspect	Type de Liaison et de vibration	ν (cm^{-1}) et aspect	Type de Liaison et de vibration
3500-3200 (moins forte et large)	OH, élongation	4000- 2800 (très forte et large)	OH _{silanol} , élongation	3500- 3200 (plus forte et moins large)	OH, et OH _{silanol} , élongation	3500-3200 (plus forte et moins large augmente)	OH, et OH _{silanol} , élongation
2900 (moyenne et moins intense)	CH ₂ Elongation (du cycle glucoside)	-	-	2900 (plus intense)	CH ₂ , Elongation (du cycle glucoside)	2900 (plus intense et augmente)	CH ₂ , Elongation (du cycle glucoside)
1680 (moins intense)	Déformation angulaire dans le plan du O-H (du CH ₂ du cycle glucoside)	1630	O-H de H ₂ O Déformation asymétrique dans le plan	1620 (plus intense)	Déformation angulaire dans le plan du O-H (du CH ₂ du cycle glucoside)	1640 (plus intense et augmente)	Déformation angulaire dans le plan du O-H (du CH ₂ du cycle glucoside)
1530	Déformation angulaire dans le plan du O-H des CH du cycle (moins intense)	1540	O-H de H ₂ O Déformation symétrique dans le plan	1560	Déformation angulaire dans le plan du O-H des CH du cycle (plus intense)	1560	Déformation angulaire dans le plan du O-H des CH du cycle (plus intense et augmente)
1440-1370 (moy. à faible)	Déformation des C-H et CH ₂ du cycle glucoside	1460- 1410 (moy.)	Vibration de flexion de Si-O-Si	1420- 1390 (moy. à faible)	Déformation des C-H et CH ₂ du cycle glucoside	1420- 1380 (moy. à faible)	Déformation des C-H et CH ₂ du cycle glucoside
-1160	-élongation des C-O (du CH-OH du cycle)	1080	élongation de Si-O-Si (forte et large)	-1160	-élongation des C-O (du CH-OH du cycle)	1160	-élongation des C-O (du CH- OH du cycle)
-1111 (plus intense)	-élongation de C-O (du CH ₂ - OH)			-1130 (moins intense)	-élongation de C-O-Si (position C6 du cycle glucoside)	-1120 (moins intense)	- élongation de C-O-Si (position C6 du cycle glucoside)
-1060 (moins intense)	-élongation de C-O-C (liaison 1,4 glycoside)			-1040 (plus intense)	- élongation de C-O-C (liaison 1,4 glycoside)	-1050 (plus intense et augmente)	- élongation de C-O-C (liaison 1,4 glycoside)
-	-	796	déformation de Si-O amorphe (intense)	780 (moins intense)	déformation de Si-O amorphe (du groupement C-O-Si)	784 (moins intense et augmente)	déformation de Si-O amorphe (du groupement C-O-Si)

V.1.3. Analyse par observation microscopique optique :**Figure V.5 :** Observation microscopique de SiCMC à pH=3**Figure V.6:** Observation microscopique de CMC**Figure V.7 :** Observation microscopique de l'hydrosol de silice**Interprétation :**

Les images microscopiques montrent que les particules de la CMC et de la SiCMC sont de taille comparable, mais avec une différence notable dans leur morphologie.

La SiCMC présente des particules plus denses, plus sombres et plus agglomérées, ce qui reflète une structure plus compacte due à l'intégration de silice. En revanche, les particules de la CMC sont plus dispersées, de formes plus régulières et moins massives.

L'hydrosol de silice, quant à lui, est constitué de très petites particules, difficiles à distinguer à faible grossissement, visible uniquement à fort grossissement, ce qui confirme sa nature colloïdale.

Ainsi la silice n'augmente pas forcément la taille des particules, mais elle modifie leur structure, rendent la SiCMC plus compacte.

V.2. La microencapsulation de l'acide ascorbique :

L'objectif principal de cette encapsulation est d'améliorer la stabilité de l'acide ascorbique, connu pour sa sensibilité à l'oxydation et à la lumière, tout en optimisant l'efficacité d'encapsulation et de la libération contrôlée du principe actif. En effet, la microencapsulation constitue une stratégie efficace pour protéger l'acide ascorbique contre les réactions de dégradation.

V.2.1. Modélisation des paramètres de la microncapsulation par plan d'expérience fractionnaire :

V.2.1.1. Taux d'encapsulation de AA :

Dans notre étude nous avons utilisé un plan factoriel fractionnaire de type $2^{(4-1)}$, dans le but de réduire le nombre d'expériences et mettre en valeur des résultats utiles pour l'étude des effets des facteurs et des interactions sur l'efficacité de la microencapsulation de l'acide ascorbique.

Pour renforcer la fiabilité des résultats, nous avons ajouté 3 points centraux. Il est composé de 11 essais, où chaque essai correspond à des combinaisons spécifiques des 4 facteurs étudiés, selon la matrice présentée : La dose de l'acide ascorbique (mg), le rapport des polymères PEG/SiCMC, le pH du milieu, la masse de TPP (g).

Une seule réponse Y est mesurée pour chaque essai, il s'agit du taux d'encapsulation (EE%) de l'acide ascorbique.

Ce dernier a été déterminé par deux méthodes analytiques : la spectrophotométrie UV-Visible et la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant (V.2) :

Tableau V.2 : Les taux d'encapsulation de AA.

Essai	X1	X2	X3	X4	EE (%) HPLC	EE (%) UV-VIS
1	100	2	4	0,25	45,89	37,29
2	300	2	4	1,75	48,22	34,63
3	100	6	4	1,75	82,05	-
4	300	6	4	0,25	43,68	21,14
5	100	2	8	1,75	77,185	89,57
6	300	2	8	0,25	42,07	20,95
7	100	6	8	0,25	20,15	-
8	300	6	8	1,75	42,15	13,81
9	200	4	6	1	5,92	0
10	200	4	6	1	36,76	19,67
11	200	4	6	1	8,75	12,22

Globalement, les résultats obtenus par UV sont inférieurs aux résultats trouvés par HPLC. Les écarts les plus importants sont observés dans les essais 4 et 8. Ces différences traduisent les limites de la méthode UV dans des matrices complexes, où d'autres composés (SiCMC, PEG, impuretés) peuvent perturber les lectures des absorbances.

La méthode HPLC a été retenue pour l'analyse et la discussion des résultats d'encapsulation, en raison de sa sélectivité, sa spécificité et sa simplicité vis-à-vis de la préparation des échantillons [6]. Elle permet donc une séparation efficace de l'acide ascorbique des autres composés présents dans la matrice d'encapsulation. En comparaison, la spectrophotométrie UV-Vis : Bien que rapide, cette méthode manque de spécificité pour différencier des composés ayant des spectres d'absorption similaires. L'HPLC, en revanche, sépare physiquement les composés avant leur détection [7].

Pour bien présenter les résultats de la variation des taux d'encapsulation (EE %), un histogramme a été tracé à partir des données obtenues par HPLC (Figure V.8).

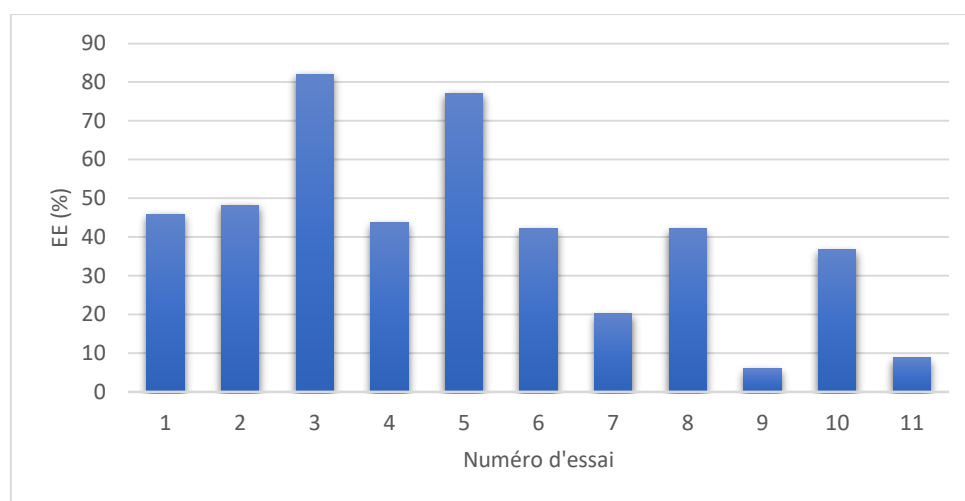


Figure V.8 : Histogramme représentant le taux d'encapsulation de AA pour les différents essais.

L'analyse des résultats d'encapsulation mesurés par HPLC montre une variation significative de l'efficacité d'encapsulation (EE %) en fonction du pH du milieu réactionnel :

- **À pH=4** : les taux d'encapsulation sont modérés à élevés, atteignant un maximum de 82,05 % (Essai 3). Ce pH acide semble favoriser la formation de structures stables entre les composants de la matrice.
- **À pH=8** : les taux diminuent globalement, bien que certaines valeurs restent modérées (jusqu'à 77,19 % pour l'essai 5).
- **À pH=6** : les taux d'encapsulation sont les plus faibles, avec des valeurs allant de 5,92 % à 20,15 %, on peut dire que ni la stabilité chimique du principe actif ni la cohésion de la matrice ne soient favorisées à ce pH.

V.2.1.2. Résultats statistiques et ANOVA du plan fractionnaire :

Le plan factoriel fractionnaire a été utilisé pour mettre en œuvre la méthodologie des surfaces de réponses. Le calcul des coefficients de régression linéaires avec les données codées, a été réalisée à l'aide du logiciel MINITAB 'Version 2017' (tableau V.3), un outil spécialisé dans le traitement des

données statistiques, l'analyse des plans d'expériences, la régression et la modélisation, la création de graphiques, puis leurs interprétations physique à travers les effets principaux et les interactions significatives identifiées par l'analyse.

Tableau V.3 : Les effets principaux et interactions estimés par régression linéaire à partir des données codées.

Terme	Effet	Coef	SE(Coef)	T-Value	P-value	VIF
Constant		17,14	9,84	1,74	0,224	
A	-12,30	-6,15	6,03	-1,02	0,415	1
B	-6,35	-3,17	6,03	-0,53	0,651	1
C	-9,58	-4,79	6,03	-0,8	0,510	1
D	24,44	12,22	6,03	2,03	0,180	1
A*B	4,09	2,05	6,03	0,34	0,767	1
A*C	5,72	2,85	6,03	0,47	0,682	1
A*C	-22,16	-11,08	6,03	-1,84	0,207	1
A*B*C*D	66	33	11,5	2,86	0,104	1
R ² =89,98%	R ² (adj)=49,92					

Tel que :

-effet : l'impact globale d'un facteur ou d'une interaction sur la variable de réponse

-Coef : valeur estimée du coefficient dans le modèle de régression

-SE (coef) : Erreur standard du coefficient. Elle donne une idée sur la précision de l'estimation du coefficient. Plus elle est petite, plus l'estimation est fiable.

-T-Value : C'est le rapport entre le coefficient et son erreur.

-P-Value : c'est la probabilité que l'effet observé soit dû au hasard. Si elle est $<0,05$, l'effet est significatif.

Le tableau ci-dessous (V.4) présente les résultats de l'analyse de régression linéaire, issue du plan d'expérience réalisé. Il permet d'identifier les facteurs ayant un effet significatif sur la microencapsulation.

Tableau V.4 : Résultats de l'analyse de la variance pour la réponse Y (%)

Source	DF	SC ajustée	CM ajustée	Valeur F	Valeur P
Modèle	8	5221,89	652,74	2,25	0,3440
Linéaire	4	1761,64	440,41	1,52	0,435
A	1	302,64	302,64	1,04	0,415
B	1	80,55	80,55	0,28	0,651
C	1	183,70	183,70	0,63	0,510
D	1	1194,75	1194,75	4,11	0,180

Interaction 2 facteurs	3	1080,68	360,23	1,24	0,476
A*B	1	33,48	33,48	0,12	0,767
A*C	1	65,41	65,41	0,23	0,782
A*D	1	981,80	981,80	3,38	0,207
Interaction 4 facteurs	1	2379,57	2379,57	8,19	0,104
A*B*C*D	1	2379,57	2379,57	8,19	0,104
Erreur	2	581,22	290,61		
Totale	10	5803,12			

-Interprétation des résultats :

Ainsi les résultats du tableau (V.3) montrent que toutes les valeurs de probabilités (P-Value) associés aux facteurs et aux interactions sont supérieures à 0,05. Parmi l'ensemble des termes testés, l'interaction A*B*C*D est le terme le plus proche de la significativité, avec un P=0,104 et un effet =66. Cette valeur reste non significative au seuil de 5% mais elle reste significative au seuil de 10% ce qui indique que la combinaison des 4 facteurs joue un rôle important dans la microencapsulation. Les autres facteurs (Dose de AA (mg), Rapport, pH, TPP (mg)) sont moins significatifs et ont des influences aléatoires qui ne permettent pas de prédire la réponse.

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil statistique d'aide à la décision utilisé pour détecter d'éventuelles différences entre les performances moyennes des paramètres testés. Elle repose sur la somme des carrés et la statistique F pour déterminer l'importance relative des paramètres de procédé analysés, des erreurs de mesure et des paramètres non contrôlés [8].

Le tableau (V.4) montre l'analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle de régression, la valeur de P=0,344 et la linéarité est moins significatif avec une valeur de Fisher F=1,52, ce qui traduit une faible capacité prédictive des effets linéaires des facteurs considérés. Le facteur D à la plus grande valeur des SM et SC, donc il a une influence importante sur le rendement même s'il n'est pas significatif, tandis que les autres facteurs présentent une influence moins importante.

-Analyse générale du modèle : on constate que la valeur de R^2 est élevée ou $R^2=89,98\%$, cela signifie que près de 90% de la variabilité du taux d'encapsulation est expliqué par les facteurs du modèle on peut dire que le modèle décrit bien les données. Par contre R^2 ajusté= 49,92% tient compte de nombre de termes dans le modèle. L'écart importants entre les 2 valeurs veut dire que le modèle contient des termes non significatifs, indiquant que le celui-ci n'est pas bien ajusté, car il n'existe pas une bonne corrélation entre les facteurs choisis et la réponse. Cela signifie qu'il existe des facteurs qu'on doit prendre en considération dans le plan d'expérience ; ou bien on doit éliminer certains facteurs.

Les termes suivants : B*C ; B*D ; C*D ; A*B*C ; A*B*D ; A*C*D ; B*C*D ont été supprimés automatiquement par le logiciel Minitab, car ils sont totalement confondus avec d'autres effets dans ce plan.

La droite de prédiction de la réponse est présentée sur la figure (V.9) :

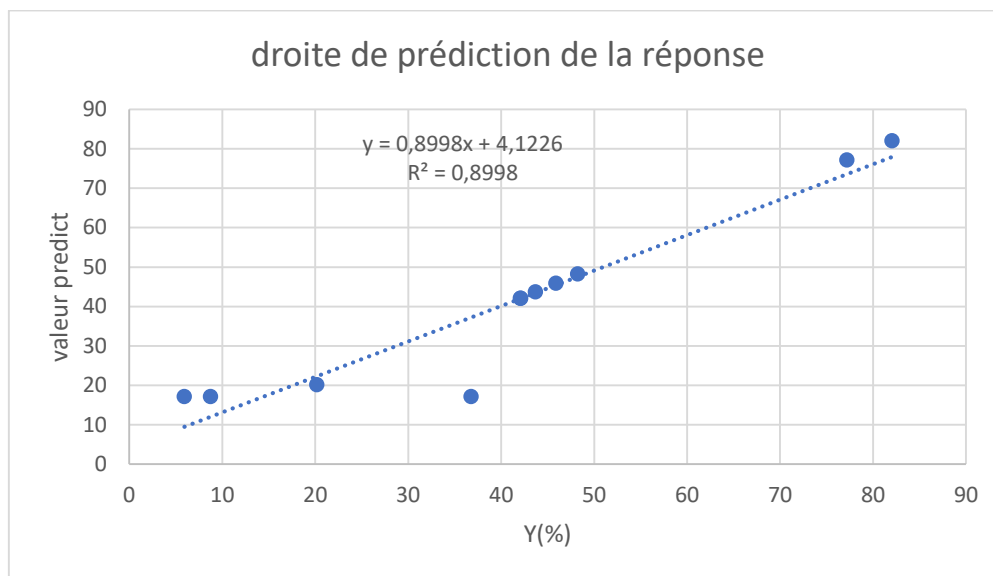


Figure V.9 : Les valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales pour la microencapsulation.

D'après la droite de prédiction obtenue figure (V.10) qui est de la forme $y = 0,8998x + 4,1226$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,8998$. En général, plus R^2 est élevé plus le modèle de régression est adapté aux observations [9].

Cela indique que le modèle linéaire ajuste bien les données, avec environ de 90% de taux d'encapsulation expliqué par le modèle. En revanche, même si le R^2 est élevé ceci ne garantit pas l'absence de biais.

V.2.1.3. Équation du modèle mathématique :

L'équation du modèle permet de comprendre comment chaque facteur et certaine interaction influence la réponse Y (taux d'encapsulation de AA).

L'équation de régression en valeurs codées obtenus est :

$$Y = 17,14 - 6,15A - 3,17B - 4,79C + 12,22 D + 2,05 A*B + 2,86 A*C - 11,08 A*D + 33,0 A*B*C*D.$$

Où : A=X1 (Dose de AA) ; B=X2 (Rapport SiCMC/PEG) ; C=X3 (pH) ; D=X4 (masse TPP)

Pour mieux comprendre l'effet des différents facteurs sur la réponse Y on possède au diagramme de Pareto (figure V.10), un graphique qui permet de mettre en évidence les causes les plus importantes sur le nombre total d'effet et ainsi prendre des mesures ciblées pour améliorer la réponse.

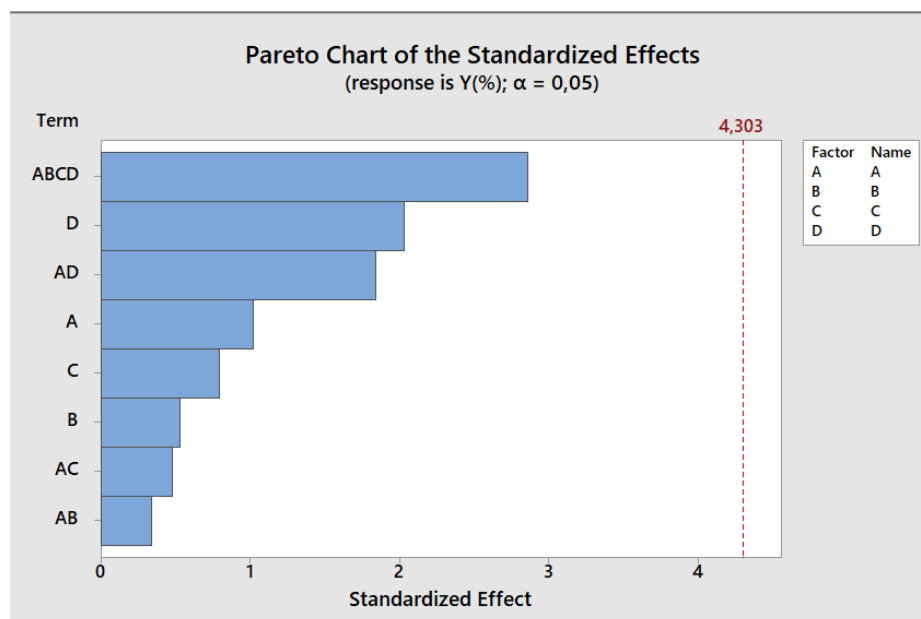


Figure V.10 : Diagramme de Pareto des effets standardisés pour la microencapsulation de AA.

D'après ce diagramme, on peut distinguer les termes qui influencent le plus sur le modèle soit positivement ou négativement. Au niveau de confiance choisi $\alpha = 0,05$, on observe que l'interaction quadratique $A*B*C*D$ (les 4 facteurs en même temps) présente l'influence la plus importante. En corrélation avec l'équation mathématique. On peut dire que cet effet contribue de manière positive à la réponse, suivit du facteur D avec une influence ainsi positive. Suivant l'ordre décroissant présenté dans le diagramme on arrive à comprendre l'influence des autres facteurs et interactions en se référant à l'équation du modèle.

V.2.1.4. Diagrammes des effets principaux :

Un graphique des effets principaux (figure V.11) est utilisé pour examiner les différences des moyennes des niveaux pour un ou plusieurs facteurs. Il y a un effet principal lorsque les différents niveaux d'un facteur influencent la réponse de manière différente [10].

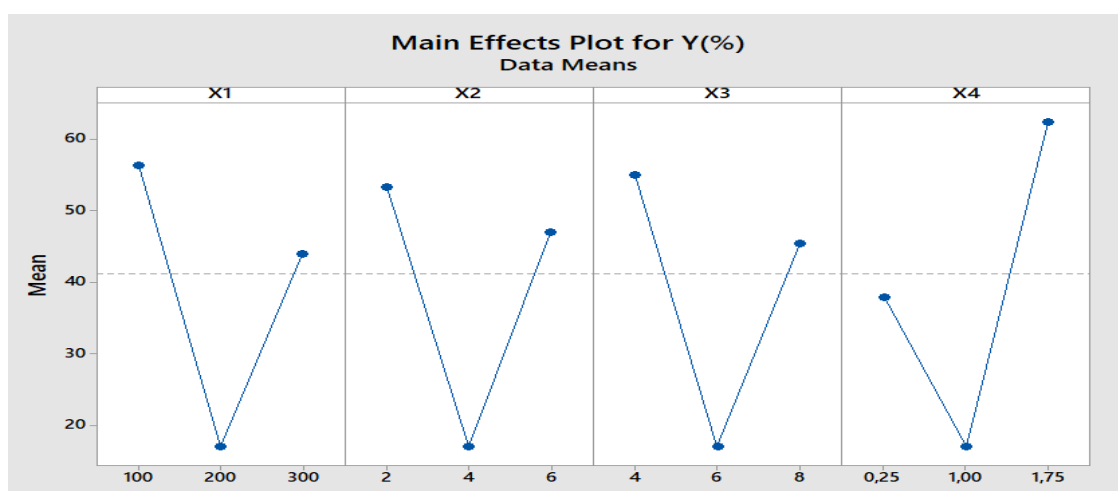


Figure V.11 : Diagrammes des effets des principaux facteurs sur la microencapsulation de AA.

L'analyse de la figure (V.11) montre que :

-Les facteurs X1(dose de AA), X2(Rp), X3 (pH) présentent un comportement similaire, ou les points centraux des niveaux étudiés correspondent à un taux d'encapsulation minimal. Le rendement optimal est atteint lorsque la dose de AA, le rapport des polymères ainsi que pH du milieu sont au minimum des plages testés.

-En revanche, le facteur X4 (TPP (g)) est le facteur ayant l'influence la plus marquée sur le taux d'encapsulation. On observe que l'augmentation de la masse de TPP entraîne une amélioration significative du taux d'encapsulation, tandis que la valeur centrale se réfère au rendement le plus faible.

En résumé, pour obtenir un taux d'encapsulation optimal, il convient à utiliser une masse de TPP élevée, tandis que les autres facteurs doivent être maintenus au niveau minimal.

V.2.1.5. Validation du modèle :

V.2.1.5.1. Par l'analyse des résidus :

Les graphiques des résidus sont un outil standard pour évaluer l'ajustement d'un modèle. Lorsque certaines données de résultat sont censurées, les graphiques de résidus standards deviennent moins appropriés [11].

L'analyse graphique des résidus (figure V.12) est un moyen très efficace d'examiner la qualité de l'ajustement d'un modèle de régression et de vérifier les hypothèses notamment la linéarité, l'homoscedasticité, l'indépendance et la normalité [12].

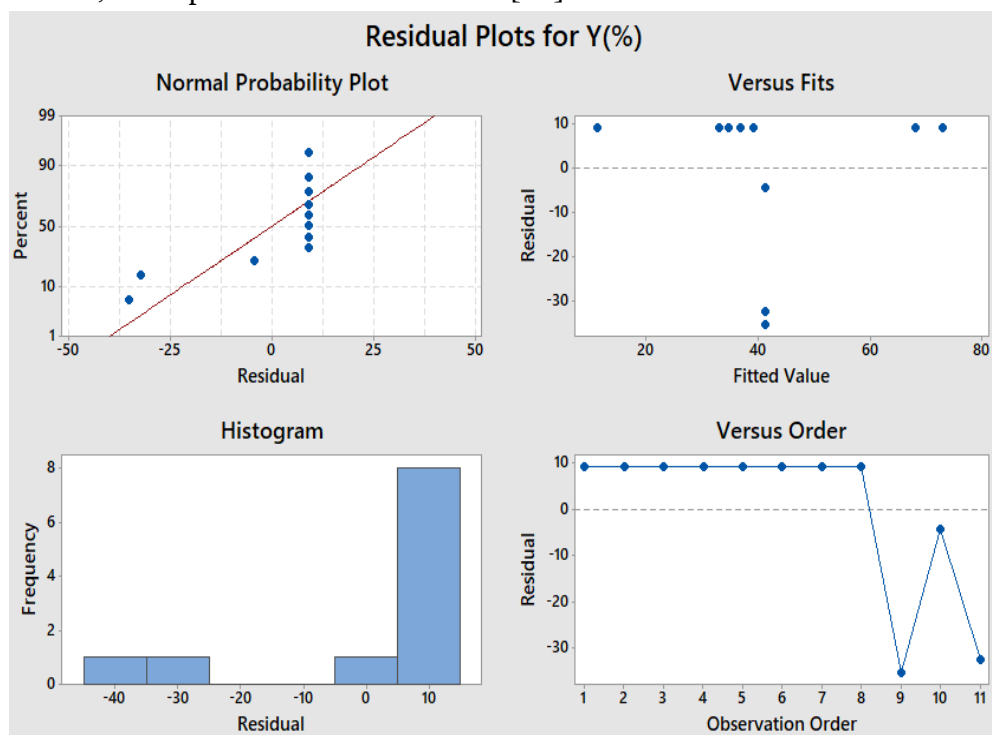


Figure V.12 : Diagramme des valeurs résiduels pour les essais de microencapsulation de AA.

- **le diagramme de probabilité normale (droite d'henry)** : un graphique des probabilités normal permet de vérifier l'hypothèse de normalité [12]. Ce graphique montre que les résidus suivent globalement une ligne droite, ce qui indique que leur distribution est proche de la normale. Les écarts visibles aux extrémités restent modérés et ne remettent pas l'hypothèse de normalité. Cela confirme que les résultats de l'ANOVA et les estimations du modèle peuvent être considérés comme fiables.

-**graphique de valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées** : Ce graphique permet de vérifier l'Homoscédasticité ou les résidus sont aléatoirement répartis autour de 0. Son absence (hétéroscédasticité) peut fausser les tests statistiques associés au modèle. Le graphique présenté montre que les points sont dispersés d'une façon aléatoire autour de la ligne 0, sans motif particulier. Cette dispersion confirme l'hypothèse Homoscédasticité.

-**L'histogramme des résidus** : L'histogramme des résidus présente une distribution centrée autour de zéro, ce qui indique que les erreurs du modèle sont globalement équilibrées avec une légère asymétrie.

-**Le graphique des résidus en fonction de l'ordre des observations** : sert à vérifier que les erreurs sont indépendantes au fil des expériences. Le graphique ne montre aucun schéma particulier ou tendance progressive. Les valeurs des résidus varient de manière linéaire proche de 0 avec une descente légère. Ce qui indique que les erreurs sont indépendantes les unes des autres et qu'elles ne sont pas liées à la séquence des expériences.

V.2.1.5.2. Les diagrammes de surface-réponse :

Un graphique de contour (figure V.13) affiche une vue en deux dimensions (2D) qui illustre l'évolution de la réponse en fonction du niveau de deux facteurs à la fois [13].

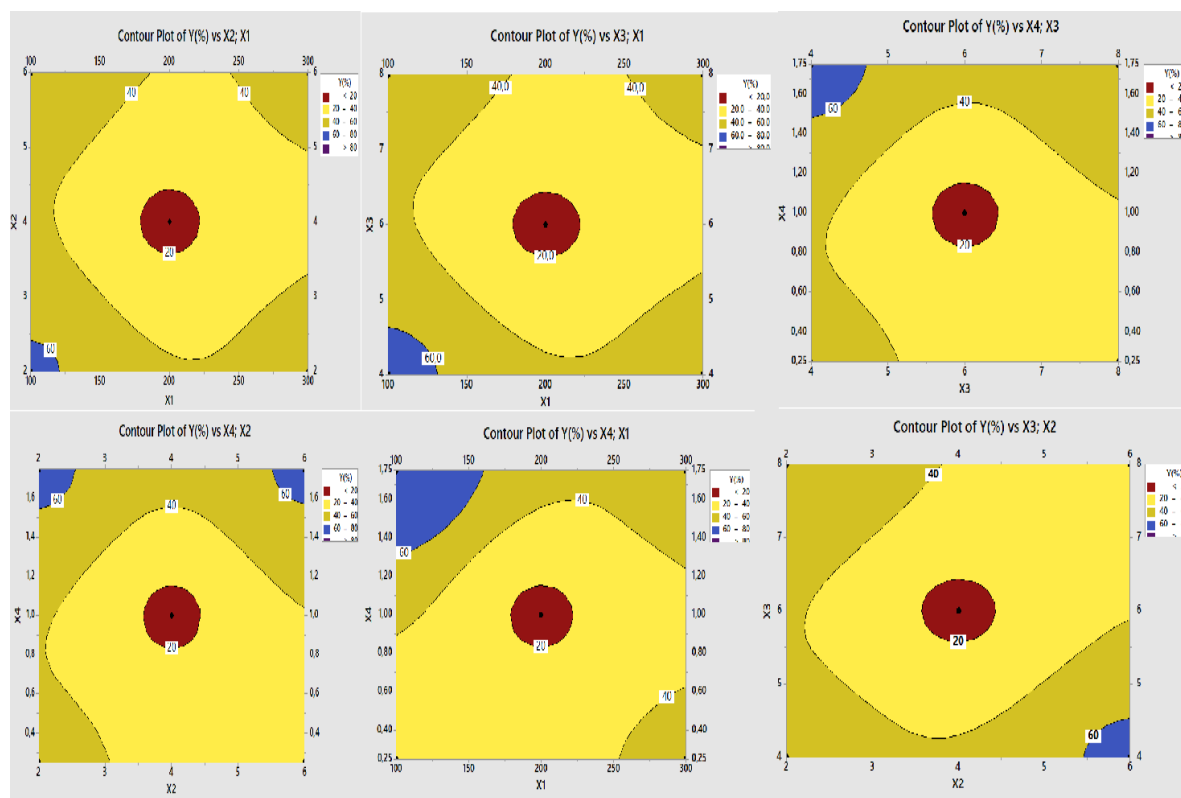


Figure V.13 : Graphique de contour de taux d'encapsulation de AA en fonction de différents facteurs.

D'après les résultats de la figure (V.13), on observe que le taux d'encapsulation minimal ($EE < 20\%$) se situe au centre du domaine, pour toutes les interactions présentées. Cela indique qu'il vaut mieux éviter les conditions correspondant aux valeurs centrales des facteurs pour améliorer le taux d'encapsulation.

-En examinant les graphes des interactions $X1X2$ (Dose de AA- rapport polymère) et $X1X3$ (dose de AA-pH), on constate que le taux d'encapsulation maximal ($EE \sim 60-80\%$) est atteint lorsque les valeurs des facteurs sont proches de leurs niveaux minimales.

-Pour l'interaction $X1X2$, un taux d'encapsulation optimal est obtenu lorsque la dose de AA se situe entre 100 et 200mg, et le Rp entre 2 et 2,4.

-Pour l'interaction $X1X3$, le meilleur taux d'encapsulation est observé pour une dose de AA comprise entre 100 et 130mg et le pH de 4 à 4,6.

Le taux d'encapsulation moyenne ($EE \sim 40-60\%$) est obtenu :

-pour l'interaction $X1X2$ en maintenant la dose de AA entre 120 et 300 et le Rp entre 2,4 et 6. De même lorsque $X1$ est compris entre 100-180mg ou 245-300mg, et $X2$ entre 2-3,3 ou 5-6.

-Le graphique de l'interaction $X4X3$ montre que le taux d'encapsulation optimal ($EE \sim 60-80\%$) est atteint lorsque la masse de TPP est maximal et que le pH est minimal. Tandis qu'un taux d'encapsulation moyen ($EE \sim 40-60\%$) est observé dans deux conditions : soit lorsque le pH varie de 4-5 avec une masse de TPP comprise entre 1,25 à 1,45g, soit lorsque le pH est compris entre 4,7 à 8 avec une masse de TPP allant de 1,1 à 1,75g.

-De même l'interaction X4X2 présente deux plages de conditions permettant d'obtenir un taux d'encapsulation optimal (EE~60 à 80%). La première correspond à une masse de TPP comprise entre 1,55-2g avec un Rp de 2 à 2,5 (c'est-à-dire in maximum de TPP et un minimum de Rp). La seconde plage ou une masse de TPP 1,6 à 2 associées un Rp de 5,6 à 6(maximum de tpp avec maximum de Rp). En revanche, un taux d'encapsulation moyen (EE~40 à 60%) est observé lorsque la masse de TPP varie de 0,25 à 1,55g combinée à un rapport situé soit entre 2 et 3, soit entre 2,5 et 5,5.

- l'analyse de graphique de l'interaction X4X1 montre d'une part que le taux d'encapsulation optimal (EE~ 60-80%) est bien atteint lorsque la masse de TPP est comprise entre 1,3 à 1,75g, associée à une dose de AA de 100 à 150mg (valeurs proche maximum de TPP et minimum à modéré pour la dose de AA).

De l'autre part, un taux d'encapsulation moyen (EE~40 -60%) est observé dans plusieurs plages de conditions : lorsque la dose de AA est élevée (250 à 300 mg) combinée à une masse de TPP faible (0,25 à 0,6 g), ou bien lorsque la masse de TPP est élevée (1,25 à 1,75). Ce taux moyen est également atteint pour une masse de TPP comprise entre de 0,9 à 1,3g de TPP avec une dose AA allant de 160 à 300 mg.

- La dernière interaction présentée, X3X2 met en évidence un taux d'encapsulation optimal (EE~60-80%), lorsque le Rp est proche de sa valeur maximal (5,45 à 6), associé à un pH faible (4 à 4,5). Un taux d'encapsulation moyen est observé lorsque le pH varie du maximum au minimum (4 à 8) et que le Rp se situe entre 2 et 5,45. De même lorsque le Rp est compris entre 2 et 3,8, avec un pH modéré allant (4,5 à 5,9).

Les résultats des différentes interactions montrent que le taux d'encapsulation optimal (EE~ 60-80%) est généralement obtenu dans des conditions bien définies des facteurs étudiés :

-Dose de AA (X1) : les plus faibles dosent favorisent une encapsulation élevée, en particulier lorsqu'elles sont associées à un faible pH ou à un faible rapport des polymères.

-Rapport des polymères(X2) : un rapport soit élevé (5,6 à 6) ou faible (2 à 2,5) combiné à une masse de TPP importante permet d'atteindre un taux optimal.

-pH (X3) : Un pH faible (4 à 4,5) est une condition clé pour maximiser l'encapsulation, notamment en association avec un Rp ou une masse de TPP élevée.

-Masse de TPP (X4) : lorsque ce dernier est proche de sa valeur maximale (1,3 à 2), le taux d'encapsulation est bien observé.

Il faut souligner que les conditions centrales des facteurs mènent à un taux d'encapsulation minimal (EE<20%), donc il est important d'éviter ces valeurs intermédiaires pour optimiser le rendement.

V.2.2. Étude de la cinétique de libération de AA :

La cinétique de libération décrit la vitesse et le mode par lesquels un principe actif est libéré d'une formulation pharmaceutique.

L'étude de la cinétique à partir des microsphères et des gélules a été étudiée afin de mieux contrôler la libération du principe actif encapsulé dans le milieu physiologique.

V.2.2.1. A partir des microsphères :

Les systèmes microparticulaires sont largement utilisés comme systèmes d'administration de médicament, car ils offrent des performances thérapeutiques supérieurs par rapport aux formes conventionnelles d'administration [14].

Les microsphères choisies sont celles issues des essais 3, 5 et 10, pour lesquels les meilleurs taux d'encapsulation ont été observés aux trois pH étudiés (4, 8 et 6). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant (V.5) :

Tableau V.5 : Taux de libération de AA dans les microsphères en fonction du temps.

	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180
Qt(%) essai 3	1,78	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Qt(%) essai 5	0	0	0	0	2,28	1,31	0	0	0	0	0	0
Qt(%) essai 10	17,13	3,55	4,25	2,48	1,016	1,215	0,61	0	3,22	80,63	0	0,481

En analysant les résultats du graphique de la figure (V.14) on observe que les trois graphiques montrent des profils de libération distincts selon le temps :

-Microsphères de l'essai 3 : les résultats montrent un taux de libération très faible tout au long de la cinétique : la libération ne dépasse pas 1,78% au début (10min), et chute à 0% pour tous les temps à l'exception de 1% observée à 120min.

-Microsphères de l'essai 5 : une libération légèrement plus marquée au début : la libération atteint un maximum de 2,28% à 60min, suivi d'une diminution progressive à des valeurs qui tendent à s'annuler au-delà de 80min.

-Microsphères de l'essai 10 : cet essai montre un comportement distinct avec un relargage initial assez élevé (17,1%) suivi d'une augmentation marquée jusqu'à 86,6%. Puis une stabilisation et d'un faible relargage au-delà de 160 min.

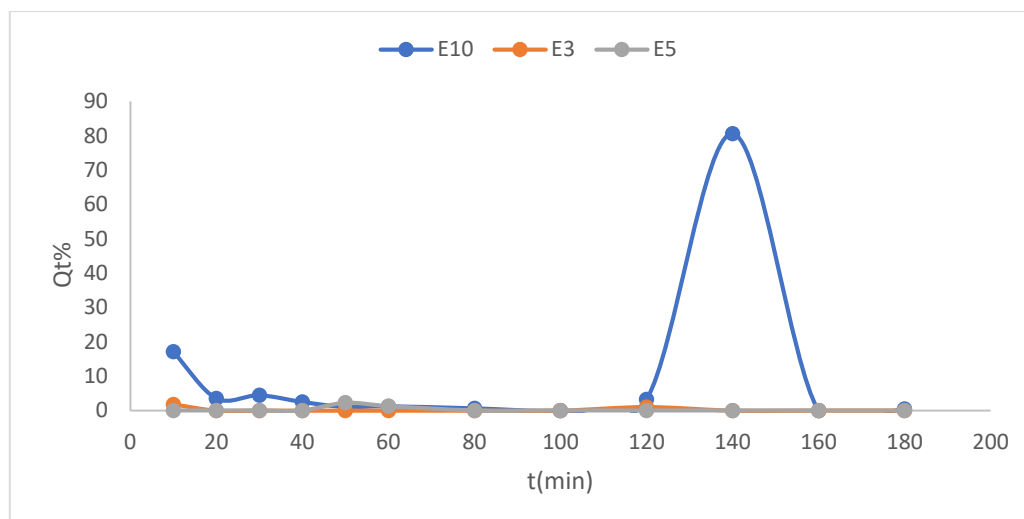


Figure V.14 : Cinétique de libération de l'acide ascorbique des microsphères 3,5 et 10 dans le milieu à pH 6.8

Discussion : les microsphères des essais 3 (à pH =4 acide ; RP=6) et 5 (à pH =8 basique ; RP=2) sont plus aptes à un relargage prolongé, tandis que celle de l'essai 10 (sous les conditions moyennes des facteurs) favorise un relargage plus rapide et plus important au bout de 2 heures.

Pour la cinétique des microsphères des essais 3 et 5, on peut expliquer ça par une forte rétention de AA dans la matrice, revenant à un degré élevé de réticulation (forte interaction entre le TPP et les groupements de SiCMC) et de gonflement des matrices. Tandis que la cinétique observée dans les microsphères de l'essai 10 : relargage rapide au départ, ce qui pourrait être utile pour une libération immédiate, peut-être dû à un degré de réticulation plus faible ou à la solubilité et à la désagrégation accrues des microsphères préparées sous ces conditions.

Ces résultats sont en accord avec le travail de plusieurs chercheurs [15], qui ont montrés que le taux de gonflement et de réticulation associés aux conditions de préparation, jouent un rôle important dans le cinétique de libération des PA.

Ceci explique le cas du polymère 'SiCMC', contenant de nombreux groupes hydroxyles (-OH) et de groupes silanol (-SiOH), qui sont très hydrophiles d'où ils absorbent l'eau, gonflent et forment un gel qui contrôle la diffusion de l'AA.

De l'autre part, le pH conditionne les microsphères préparées et affectent leurs structures, de plus le SiCMC est un polymère porteur de groupes acides faibles, donc il présente un gonflement plus important, en particulier en milieu acide ou basique. C'est ce qui explique le ralentissement de la libération des molécules du principe actif des microsphères des essais 3 et 5.

V.2.2.2. Etude de cinétique de libération de la gélule :

Selon les résultats de la cinétique de libération des microsphères, l'échantillon 10 est celui qui libère le plus le principe actif. C'est pourquoi il a été choisi pour être mis sous forme de gélule afin d'étudier plus en détail sa libération. Les valeurs du taux de libération de la gélule sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V.6 : Taux de libération de AA dans la gélule.

Temps	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180
$Q_{AA} (\%)_{gélule}$	0	0	0	0	1,28	0	0	0,23	0	0	0	0

Les résultats sont présentés sur la figure suivante (V.15) :

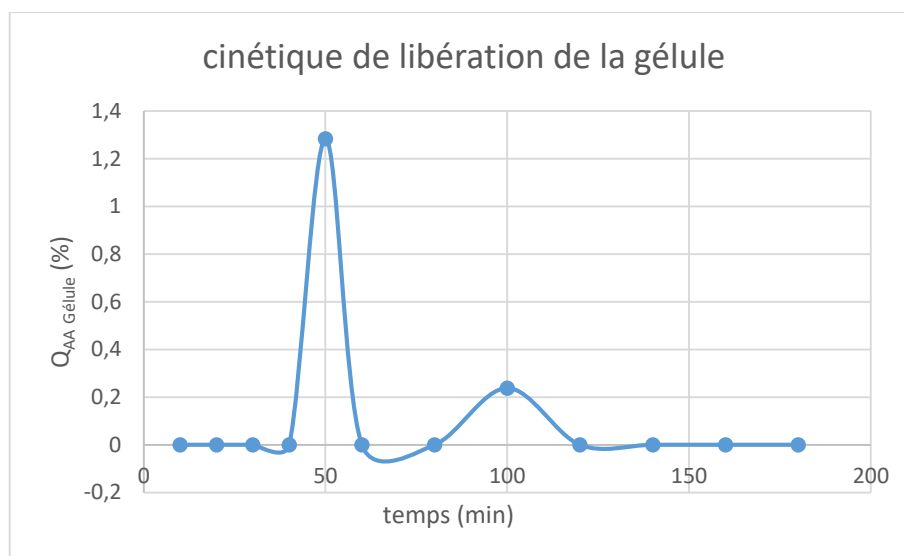


Figure V.15 : Cinétique de libération de AA de la gélule contenant les microsphères de l'essai 10 dans le milieu à pH =6.8.

La courbe montre un pic de libération très faible du PA qui commence à 50min (environ 1,28%), suivi d'une baisse très rapide. Un second petit pic est observé à 100min (0,23%), puis la libération devient nul au-delà de ce point. Ce qui confirme que la gélule empêche ou ralentit davantage la libération de l'acide ascorbique.

Dans le but d'analyser la cinétique de libération du principe actif à partir de la gélule, trois modèles mathématiques classiques ont été testés sur les données expérimentales : le modèle de Higuchi, le modèle de premier ordre et le modèle de Korsmeyer-Peppas. Ces modèles sont souvent utilisés en galénique pour décrire différents mécanismes de libération.

-Interprétation des courbes cinétiques :

Ces résultats indiquent une très faible corrélation entre les modèles théoriques et le comportement observé. Cela signifie que le mécanisme de libération du principe actif ne suit aucun des modèles diffusifs classiques.

Contrairement à ce que l'on retrouve dans certains cas décrits par Jelinska et al. (2010) [16], où une désintégration rapide mène à un relargage brutal, notre système présente au contraire une inertie importante suivie d'une libération très lente, possiblement due à une gélule peu soluble dans le milieu physiologique de l'étude.

V.2.3. Analyse infrarouge de l'acide ascorbique (AA) et des microsphères 3, 5 et 10 :

Dans le but de confirmer l'encapsulation de AA dans la matrice polymérique et d'identifier les interactions chimiques entre les groupements fonctionnels du SiCMC, du PEG, TPP et de AA, la comparaison des spectres IR obtenus est faite à la figure suivante (V.16) :

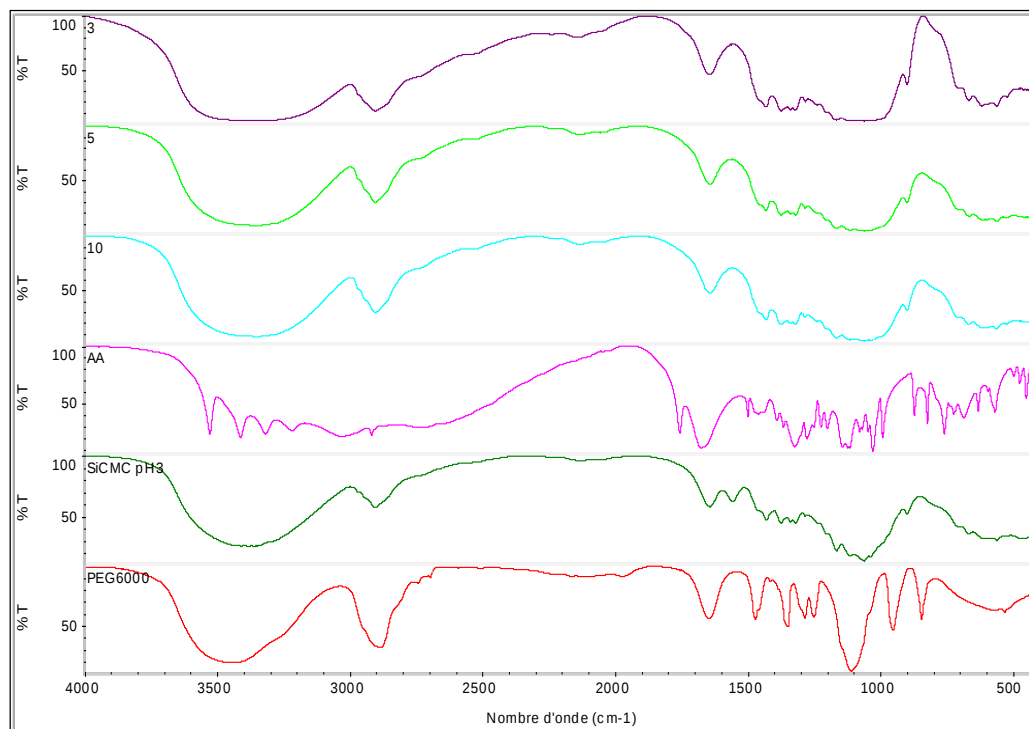


Figure V.16 : Analyse infrarouge FTIR de AA et des microsphères des essais 3,5 et 10.

En examinant les résultats des spectres IR, on peut remarquer plusieurs points essentiels :

1-Analyse FTIR de l'acide ascorbique:

- **Liaison O-H (alcool et énon):** 4 bandes fines et intenses dans la région de 3500 à 3200 cm^{-1} (3524, 3408, 3311, 3208 cm^{-1}) plus prononcées dans le spectre de l'acide ascorbique pur, de l'élongation des 4 OH de la fonction alcool et énon.
- **Liaison O-H (COOH):** une bande moyenne et large à 3021 cm^{-1} , de l'étirement du OH de l'acide carboxylique qui se forme par ouverture du cycle ester énonique en équilibre avec la forme acide.
- **Liaison C=O (carbonyle) de l'ester cyclique:** Un pic fin et intense autour de 1753 cm^{-1} .
- **Liaison C=C (double liaison) du cycle conjuguée avec le carbonyle :** très intense à 1667 cm^{-1} .
- **Liaison C-O (ester cyclique):** Un pic fin et intense à 1025 cm^{-1} .
- **Liaisons C-H:** Une bande d'étirement très faible à 2900 cm^{-1} et des déformations faibles de 1500 à 1300 cm^{-1} , dues aux groupements CH_2 et C-H du radical dihydroxy-éthyle et du carbone du cycle en position 4.

2- Analyse FTIR des microsphères :

Nous remarquons que la majorité des bandes IR de l'acide ascorbique sont masquées par celles des polymères (SiCMC, PEG), qui sont présents en quantités nettement plus élevées que celle du principe actif encapsulé. Mais, nous pouvons noter des modifications sensibles des intensités et des positions des bandes caractéristiques (3000-2800 cm^{-1} , 1700-1600 cm^{-1} et 800- 400 cm^{-1}) des deux polymères,

qui augmentent beaucoup plus dans les microsphères, dues à la microencapsulation notamment pour l'échantillon de l'essai 3 (dose=100mg, RP=6, pH=4, TPP=1.75g).

V.2.4. Analyse par microscopie optique :

Les micrographies à plusieurs grossissements sont présentées dans les figures (V.17), (V.18), (V.19) :

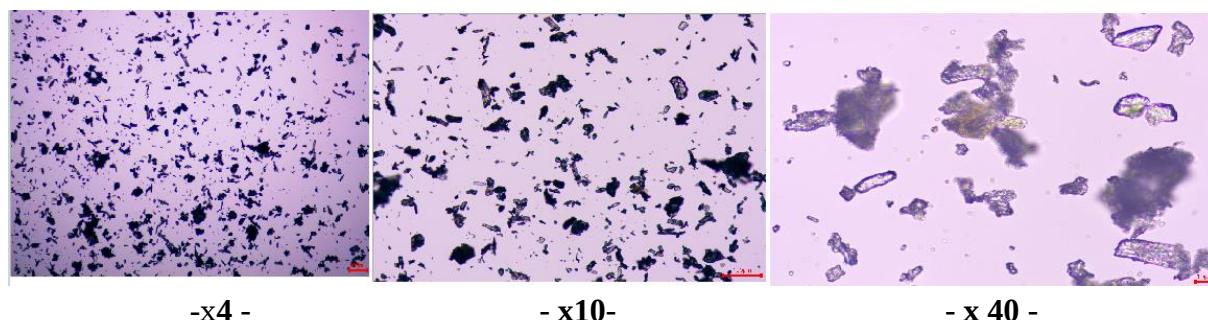


Figure V.17 : Observations des microsphères de l'essai 3, aux grossissements x4, x10 et x40.

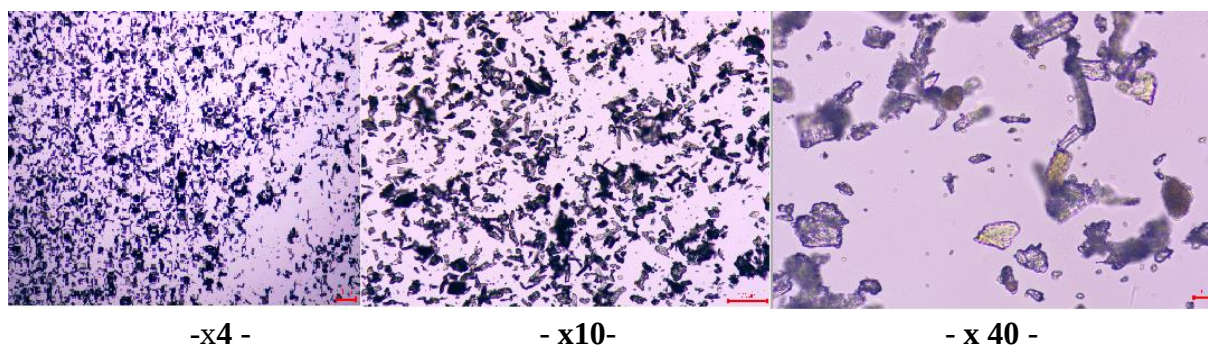


Figure V.18 : Observations des microsphères de l'essai 5, aux grossissements x4, x10 et x40.

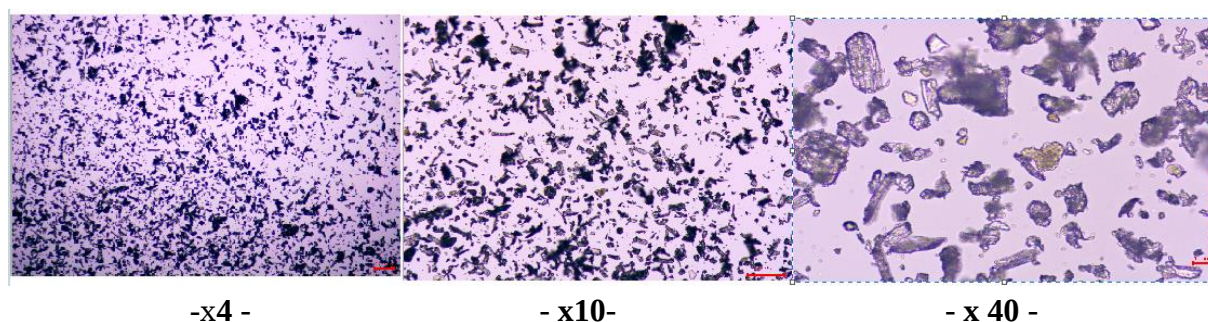


Figure V.19 : Observations des microsphères de l'essai 10, aux grossissements x4, x10 et x40.

-Interprétation :

- ✓ Plus le pH augmente de 4 à 6 puis à 8, la taille des microparticules de SiCMC/PEG/AA augmente respectivement de 10µm, à 20µm et à 40 µm en moyenne.
- ✓ La forme plus ou moins sphérique et la taille sont plus homogènes pour les microparticules de l'essai 3. Celles de l'essai 10 sont de formes irrégulières et moins sphériques.
- ✓ La microencapsulation a modifié la forme en bâtonnet et tubulaire des particules de SiCMC, cet effet est plus remarqué sous les conditions de l'essai 3, due à l'effet du pH et de la réticulation par le TPP ainsi qu'à l'incorporation des molécules de AA.

V.3. L'adsorption du colorant:

Dans cette partie, on présente les résultats liés au processus d'adsorption. L'objectif est de comprendre comment le matériau utilisé interagit avec le colorant étudié. Plusieurs paramètres ont été pris en compte, comme la température, la concentration initiale ou encore le pH, afin d'évaluer l'efficacité du matériau à adsorber la substance cible. Les résultats obtenus permettent de mieux cerner les conditions optimales d'adsorption et de discuter les performances du système.

V.3.1. Détermination de pH de charge nulle de SiCMC:

Le pH de charge nulle de SiCMC correspond au pH auquel sa surface ne porte aucune charge nette. C'est une propriété importante à prendre en compte lorsqu'on étudie son comportement adsorbant, surtout dans les systèmes aqueux. Elle permet de mieux comprendre la nature de la surface d'un adsorbant. Elle est essentielle pour prévoir les interactions électrostatiques entre le matériau et les espèces en solution, et ainsi optimiser les conditions d'adsorption.

Afin de déterminer le pH de charge nulle de SiCMC, des mesures ont été effectuées pour différents pH. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (V.7).

Tableau V.7 : Les valeurs de pH initial et final.

pH _{initial}	3	4	5	6	7	8	9	10
pH _{final}	2,97	3,6	3,97	3,89	3,38	3,49	3,81	4,84

Le pH de charge nulle dans ce cas se trouve en traçant les valeurs du $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$

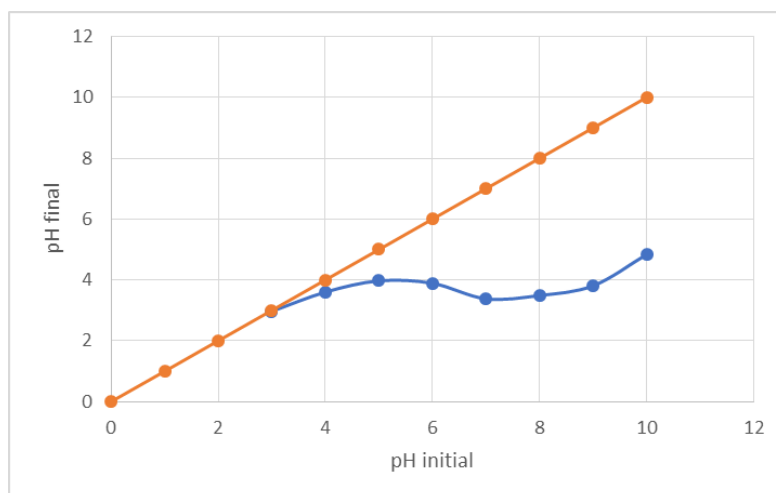


Figure V.20 : pH de charge nulle de la SiCMC.

D'après les résultats obtenus par le graphique, le $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3$, comme c'est connu dans la littérature, la détermination de pH des essais en cas générale s'effectue à une gamme qui entoure le pH de charge nulle : $-2 < \text{pH}_{\text{pzc}} < +2$, mais dans notre cas on a travaillé avec des pH 3, 6 et 9 en raison de :

$-1 < 3 < 5$ le choix de ses intervalles veut dire travailler dans un milieu complètement acide en différence de degré d'acidité, donc on n'aura pas une vue globale sur l'influence des autres pH ; la concentration

en H^+ est extrêmement élevée, donc toutes les surfaces seront protonées et on ne voit plus la différence de comportement.

-De plus, la SiCMC est un matériau amorphe possédant des groupements fonctionnels hydroxyles ($-OH$) provenant de la cellulose et de la silice, ils peuvent se protoner ou déprotoner selon le pH du milieu ce qui influence la charge de surface du matériau qui varie comme suit :

Pour un $pH < 3$ les groupes hydroxyles sont protonés : $=Si-OH + H^+ \rightarrow =Si-OH_2^+$

Pour un $pH = 3$ la surface est électriquement neutre (charge nette = 0)

Pour un $pH > 3$ les groupes hydroxyles sont déprotonés : $=Si-OH \rightarrow =Si-O^- + H^+$

V.3.2. La surface spécifique :

La surface spécifique est un paramètre essentiel dans l'étude des matériaux adsorbants, elle conditionne en grande partie leur capacité à fixer des substances en solution. Dans cette étude, la surface spécifique a été mesurée pour trois matériaux : la CMC, la SiCMC et l'hydrosol en utilisant la méthode de bleu de méthylène.

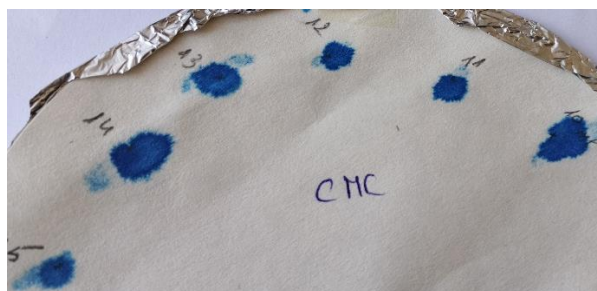


Figure V.21 : Volume de BM utilisé pour la surface spécifique de CMC



Figure V.22 : Volume de BM utilisé pour la surface spécifique de SiCMC

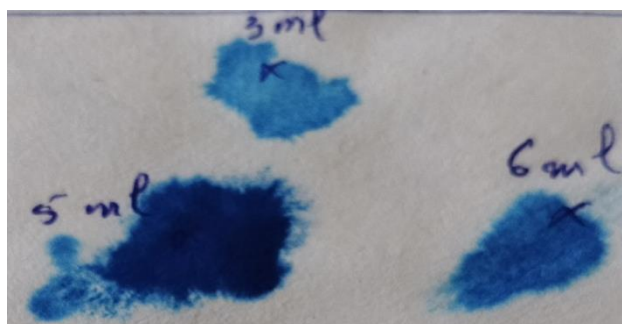


Figure V.23 : Volume de BM utilisé pour la surface spécifique de l'hydrosol.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.8 : Les valeurs des surfaces spécifiques trouvées.

Matériau	CMC	SiCMC	Hydrosol
V (ml)	13	15	5
m (g)	1	1	1
VBS	13	15	5
SST (m ² /g)	273,09	313,95	104,65

D'après les résultats trouvés :

La CMC a présenté une surface spécifique de 273,09 m²/g, cette valeur est assez élevée pour retenir certaines molécules. Une fois modifier par la silice, la surface spécifique de SiCMC passe à 313,95 m²/g, ce qui montre une amélioration notable de la porosité. Cependant, si l'on compare cette valeur à celle du charbon actif, connu pour sa structure très poreuse, la différence reste significative. En effet la surface spécifique du charbon actif varie généralement entre 450 et 1800m²/g, et peut atteindre jusqu'à 2500m²/g pour certains charbons activés très poreux [17].

-L'hydrosol par contre a une surface spécifique plus faible. En fait l'hydrosol est une suspension colloïdale, une fois sécher sa surface spécifique diminue, ce qui limite sa capacité d'adsorption par rapport à la SiCMC.

V.3.3. Modélisation des paramètres de l'adsorption par plan d'expérience fractionnaire :

V.3.3.1. Le rendement de l'adsorption :

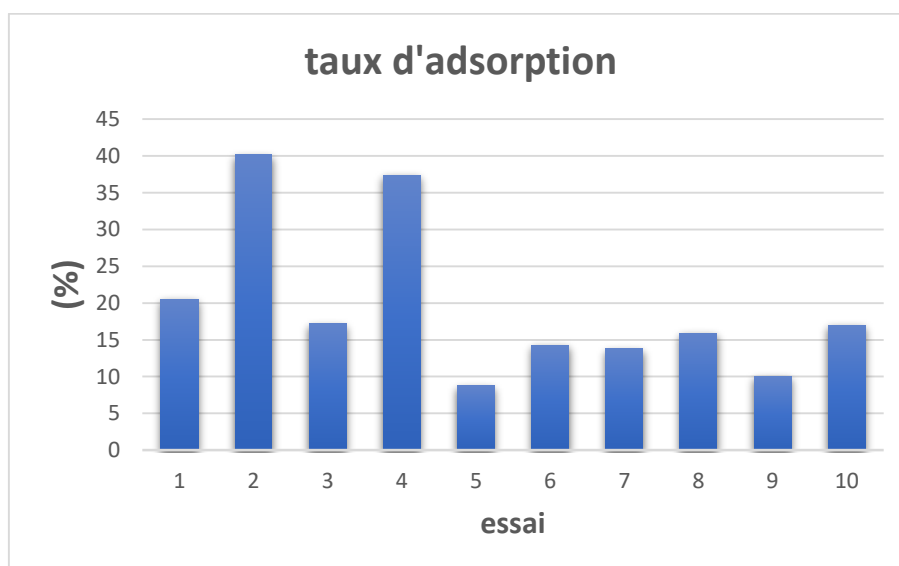
Dans cette partie on a utilisé le même plan utilisé dans la microencapsulation ; Plan factoriel fractionnaire de type 2⁴⁻¹ pour tester le maximum des facteurs avec le minimum d'essai. On a ajouté 2 points centraux pour renforcer la fiabilité des résultats. La matrice est donc composée de 10 essais, ou chaque essai correspond à des combinaisons spécifiques des quatre facteurs étudiés selon la matrice présentée (V.9) : la concentration du colorant (mg/l), la masse de SiCMC (mg), la température et le pH du milieu.

Chaque essai possède une seule réponse Y qui est le rendement de l'adsorption, il a été déterminé par spectroscopie UV-Visible.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau V.9 : Les rendements de l'adsorption.

Essai	C (mg/l)	m (mg)	pH	T°	Le rendement (%)
1	100	10	3	20	20,57
2	300	10	3	60	40,12
3	100	100	3	60	17,15
4	300	100	3	20	37,37
5	100	10	9	60	8,80
6	300	10	9	20	14,28
7	100	100	9	20	13,82
8	300	100	9	60	15,88
9	200	55	6	40	10,05
10	200	55	6	40	17

**Figure V.24** : Histogramme des essais en fonction des pourcentages d'adsorption.

Les résultats présentés dans l'histogramme montrent que :

-pH=3 (milieu acide) : Les essais réalisés à ce pH présentent les meilleurs rendements, avec un pic à 40,12% (essai 2) et une moyenne relativement élevée, cela suggère que le pH acide favorise la fixation du colorant.

-pH=9 (milieu basique) : Une baisse importante du rendement par rapport au pH acide, les valeurs sont relativement stables, ce qui pourrait indiquer que le pH basique n'est pas optimal pour l'efficacité du processus.

-pH=6 (milieu proche de neutre) : Les rendements restent modestes indiquant une efficacité intermédiaire mais inférieur à celle observé a pH=3.

V.3.3.2. Résultats statiques et interprétation :

L'étude est effectuée en utilisant les plans factoriel fractionnaire, le calcul des coefficients de régressions avec les valeurs codées est fourni à l'aide de logiciel MINITAB 'version 2017' (voir tableau V.10), un outil statique largement utilisé pour l'analyse de résultats expérimentaux, calculs d'analyse de la variance à un ou plusieurs facteurs et les comparaisons de résultats statistiques.

Tableau V.10 : Coefficient de régression estimé pour la surface de réponse Y (%).

Terme	Effet	Coef	SE coef	Valeur T	Valeur P	VIF
Constant		13,57	3,52	3,86	0,162	
A	11,83	5,91	1,76	3,36	0,184	1,00
B	0,11	0,06	1,76	0,03	0,980	1,00
C	-15,61	-7,80	1,76	-4,43	0,141	1,00
D	-1,02	-0,51	1,76	-0,29	0,820	1,00
A*B	-0,69	-0,34	1,76	-0,20	0,877	1,00
A*C	-8,06	-4,03	1,76	-2,29	0,262	1,00
A*D	3,20	1,60	1,76	0,91	0,531	1,00
A*B*C*D	14,48	7,43	3,94	1,89	0,310	1,00
R ² =97,60%	R _{ajusté} =78,42%					

Le tableau (V.11) Présente les résultats du modèle de régression linéaire ajusté à partir des données expérimentales intégrant les effets principaux (A, B, C, D) et certaines de leurs interactions (AB, AC, AD) sur la réponse Y%

Tableau V.11 : Résultats de l'analyse de la variance pour la réponse Y(%).

Source	DF	SC ajustée	CM ajustée	Valeur F	Valeur P
Model	8	1008,62	126,078	5,09	0,331
Linéaire	4	769,08	192,271	7,76	0,262
A	1	297,78	297,780	11,29	0,184
B	1	0,03	0,025	0,00	0,980
C	1	487,19	487,188	19,66	0,141
D	1	2,09	2,091	0,08	0,820
Interaction 2 facteurs	3	151,24	50,413	2,03	0,466
A*B	1	0,95	0,945	0,04	0,877
A*C	1	129,85	129,847	5,24	0,262
A*D	1	20,45	20,448	0,83	0,531
Interaction 4 facteurs	1	88,30	88,298	3,56	0,310
A*B*C*D	1	88,30	88,298	3,56	0,310
Erreur	1	24,78	171,495		
Totale	9	1033,40			

-Interprétation des résultats :

Ce tableau résume l'interprétation des résultats des effets et des interactions trouvé dans le tableau (V.10).

Tableau V.12 : Interprétation des effets et des interactions.

Terme	coefficients	Effet
A	11,83	positif (synergique) et fort
B	0,11	positif et faible
C	-15,61	Négatif et fort
D	-1,02	négatif et faible
A*B	-0,69	Négatif et négligeable
A*C	-8,06	négatif et modéré
A*D	3,20	positif et faible
A*B*C*D	14,48	positif et fort

Même si certains facteurs semblent avoir un effet important, leurs valeurs de P sont toutes supérieures à 0,05, ce qui montre que les termes testés ne sont pas systématiquement significatifs ou bien ne présentent pas une influence suffisamment forte au seuil de 5%.

Par contre au seuil de 10%, d'après les valeurs de P, les termes les plus proches à la significativité sont les facteurs A (concentration du colorant (mg/l)) et C (pH du milieu) avec un $P_A=0,184$ et $P_C=0,141$ qui ont des effets élevés mais ça reste systématiquement non significatifs.

Les autres facteurs B (masse de SiCMC (mg)) et D (température) et les interactions (A*B, A*C, A*D et A*B*C*D) ont des valeurs de P très élevées, donc ils ne sont pas significatifs.

Par ailleurs le tableau V.11. montre l'analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle de régression, la valeur de Fisher $F=5,09$ pour le modèle global indique une faible capacité à expliquer la variabilité des données. Cependant, la valeur de $P=0,331$ associée à ce test montre que le modèle n'est pas significatif ce qui suggère qu'il peut exister un risque de biais. Le terme linéaire seul présente un $F=7,76$, mais reste également non significatif ($P=0,262$).

- Les facteurs C et A ont les valeurs les plus élevées des sommes carrées SC et des carrés moyens CM ce qui montre qu'ils ont des effets importants sur le rendement même si ils ne sont pas significatifs. En revanche les facteurs B et D ont des valeurs de SC et CM très faibles, donc ils n'ont pas d'effet sur la réponse.

- Pour les interactions on peut dire qu'ils ont des effets modérés à négligeables, mais restent non significatifs.

Les termes suivants : B*C; B*D; C*D; A*B*C; A*B*D; A*C*D; B*C*D ont été supprimés automatiquement par le logiciel Minitab, car ils sont totalement confondus avec d'autres effets dans ce plan fractionnaire.

-Analyse globale du modèle : Le modèle de régression linéaire présente un R^2 de 97,60%, signifiant que la quasi-totalité des facteurs sont inclus dans le modèle ce qui indique que le modèle explique la

variabilité des données. Par contre le R^2 ajustée est un peu plus faible avec une valeur de 78,42%, le modèle donc n'est pas bien ajusté, ce qui traduit une faible corrélation entre les facteurs sélectionnés et la réponse. Cela suggère que d'autres facteurs, non pris en compte dans le plan d'expérience pourraient influencer significativement la réponse. Il est également possible que certains facteurs inclus dans le modèle aient un effet négligeable et pourraient être éliminés.

La droite de prédiction de la réponse est présentée sur la figure (V.25.)

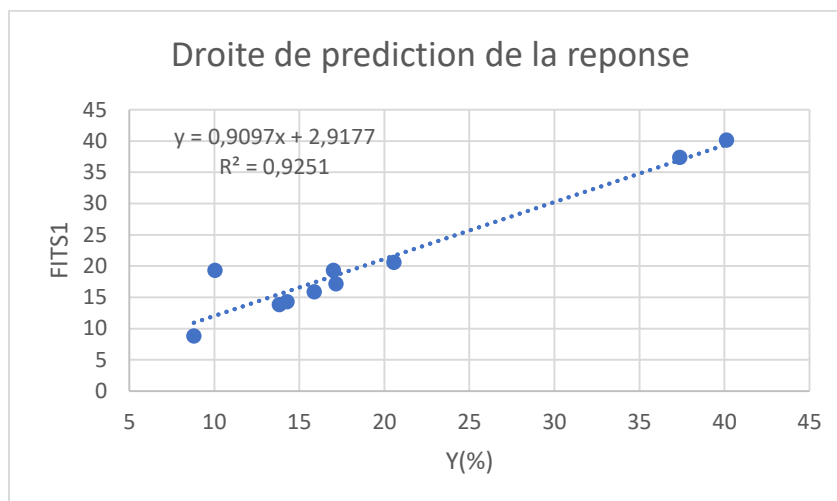


Figure V.25. Valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales de la réponse du rendement de l'adsorption du colorant.

La droite de prédiction obtenue suit l'équation $y = 0,9097x + 2,9177$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9251$, cela signifie que le modèle explique environ 92,5% de la variation des valeurs de rendement Y (%). Cette valeur élevée montre que le modèle est globalement bien ajusté aux données. Cependant un R^2 élevé ne garantit pas l'absence du biais. En analysant la pente <1 et l'ordonnée à l'origine >0 , on remarque que le modèle tend à sous-estimer et surestime les données le long de la courbe, ce qui révèle un léger biais systématique malgré la bonne performance globale du modèle [18].

V.3.3.3. Equation du modèle mathématique :

L'équation de régression linéaire en unité non codée pour le modèle s'écrit comme suit :

$$Y(\%) = 13.57 + 5,91 A + 0.06 B - 7.80 C - 0.51 D - 0.34 A*B - 4.03 A*C + 1.60 A*D + 7.43 A*B*C*D$$

Où : $A=X1$ (concentration du BO), $B=X2$ (masse SiCMC), $C=X3$ (pH), $D=X4$ (Température).

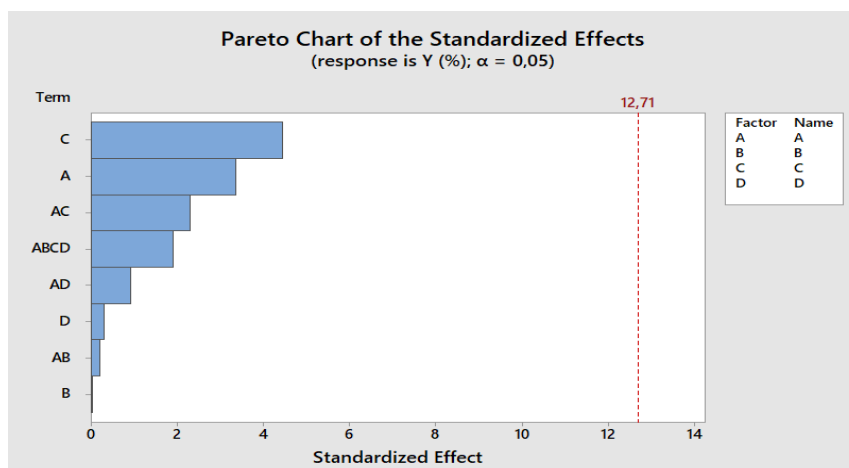


Figure V.26 : Diagramme de Pareto des effets normalisés.

Le diagramme de Pareto (Figure V.26) permet de distinguer quels facteurs et interactions ont le plus d'impact positif ou négatif sur la réponse Y. On constate que le facteur C (pH) représente l'échelle la plus importante, mais d'après l'équation du modèle mathématique on voit que l'influence est négative, tandis que le facteur A (Concentration du colorant (mg/l)) influence positivement même si aucun terme ne dépasse le seuil de significativité.

Les interactions A*C et A*B*C*D ont aussi un certain effet, mais restent au-dessous du seuil critique, ce qui signifie qu'ils ne sont pas statistiquement significatifs à un niveau de confiance de 95%. Les effets de B et D, ainsi que les interactions A*B et A*D sont faibles et peuvent être considérés comme négligeables.

V.3.3.4. Diagramme des effets principaux :

Le diagramme des effets principaux (figure V.27.) nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur la réponse Y.

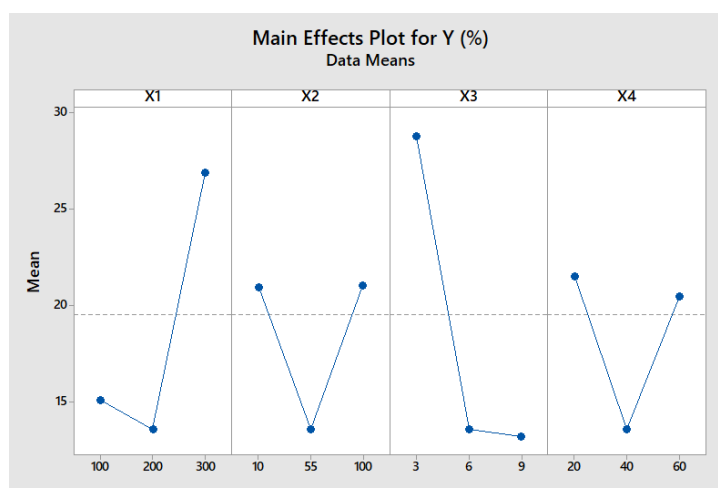


Figure V.27 : Diagramme des effets principaux.

L'analyse du graphique des effets principaux (Main Effects Plot) montre que pour les facteurs A (concentration du colorant), B (masse de SiCMC) et D (température) présentent un rendement plus

faible au niveau central. En revanche pour le facteur C (pH), c'est la valeur maximal (pH basique) qui montre le moins d'influence. Le rendement est :

- Optimale à forte concentration de colorant, grande masse de SiCMC, pH acide et basse température.
- Modéré à faible concentration, faible masse, pH neutre et haute température.
- Faible aux niveaux centraux de concentration, masse et température, avec un pH basique.

V.3.3.5. Validation du modèle :

V.3.3.5.1. Par l'analyse des résidus :

Les graphiques fournis par Minitab permettent de vérifier si les hypothèses statistiques sont respectées et si les résultats obtenus sont fiables. Pour compléter l'analyse statistique du modèle, l'étude des valeurs résiduelles est présentée sur la figure suivante (V.28) :

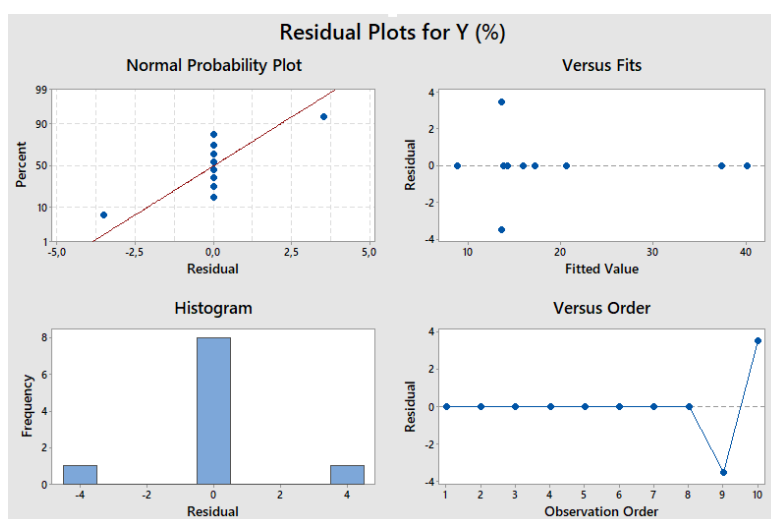


Figure V.28 : Diagramme des valeurs résiduelles.

-Graphique de probabilité normale des résidus : Le diagramme de probabilité normale montre que la majorité des points se comportent bien suivant la ligne de référence, certains écarts aux extrémités (un point au-dessus et un autre en dessous) sont anormaux, mais en générale le graphique suggère que le modèle est valide [18].

-Diagramme des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées : Le graphique des résidus en fonction des valeurs ajustées montre que les points sont bien alignés autour de $y=0$ avec deux points aléatoires (un au-dessous et l'autre en dessus), cela indique que la variance des erreurs reste constante quelle que soit la valeur prédite, ce qui confirme que le modèle respecte l'hypothèse d'homoscédasticité. Cette condition est essentielle pour assurer la fiabilité des tests statistiques réalisés dans le modèle de régression [19].

-Histogramme des effectifs en fonction des valeurs résiduelle : L'histogramme des résidus présente une forme symétrique centrée autour de zéro, avec une barre plus haute au centre et plus basses aux extrémités (-4 et 4). Selon les critères présentés dans l'article de JMP, cette disposition des résidus indique que l'hypothèse de normalité est raisonnablement respectée. Cela renforce la validité

statistique du modèle utilisé, car une distribution normale des résidus est essentielle pour garantir des estimations fiables et des tests statistiques valides [20]

-Diagramme des résidus en fonction de l'ordre des observations : D'après le graphique, les résidus sont globalement alignés autour de zéro, ce qui suggère que l'hypothèse d'indépendance est en grande partie respectée. Toutefois, les écarts observés aux deux dernières observations pourraient indiquer une anomalie ou un effet non modéliser. Selon JMP, un tel graphique doit montrer une dispersion aléatoire autour de zéro, dans notre cas il est globalement acceptable [20].

-En récapitulant : l'analyse des différents graphiques des résidus montre que les hypothèses statistiques du modèle sont globalement respectées. Le graphique de probabilité normale et l'histogramme suggèrent que les résidus suivent une distribution approximativement normale. Le diagramme des résidus en fonction des valeurs ajustées montre une dispersion constante autour de zéro, ce qui indique que l'hypothèse d'homoscédasticité est satisfaite. Enfin, le graphique selon l'ordre des observations montre une bonne stabilité des résidus, malgré une légère anomalie en fin de série. Dans l'ensemble, le modèle est donc statistiquement valide.

V.3.3.5.2. Diagramme de surface :

La figure suivante (V.29) représente la surface-réponse et les domaines de répartition des valeurs expérimentales du rendement d'adsorption du BO sur la SiCMC, sous l'influence de deux facteurs.

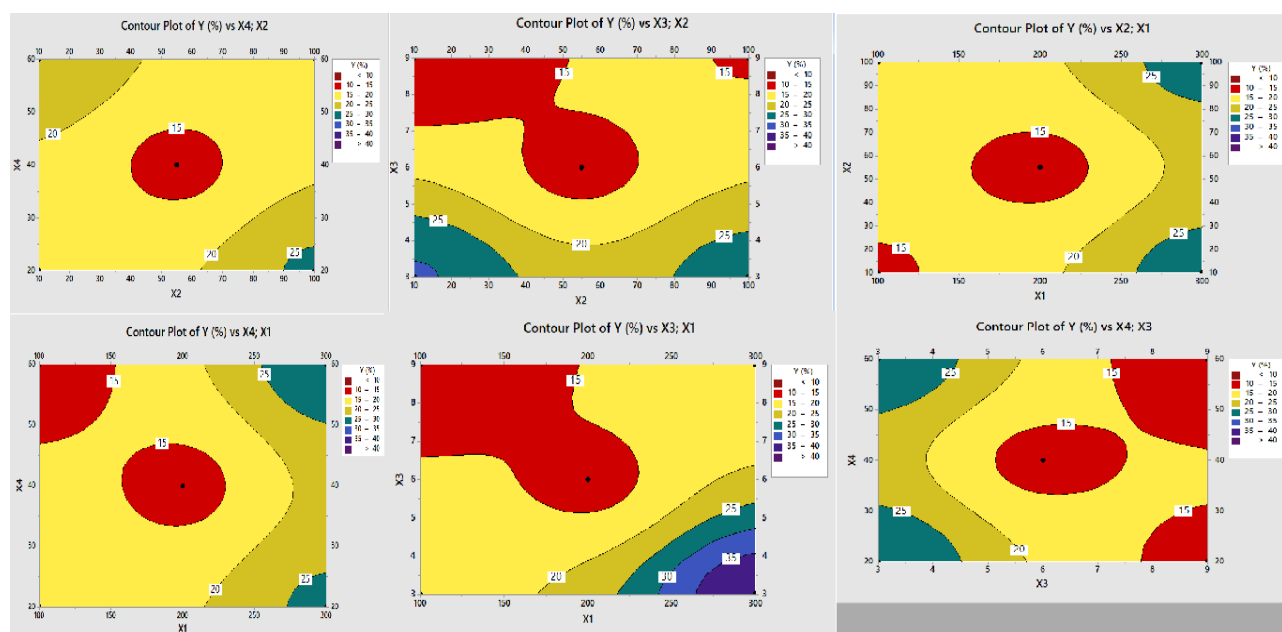


Figure V.29 : Graphique de contour de rendement d'adsorption de BO en fonction de différents facteurs.

D'après les résultats de la figure, on remarque que :

-L'interaction X4 (température) et X2 (masse de SiCMC) : Le rendement est minimale au centre du domaine de ces deux facteurs (environ 10%). En s'éloignant du centre, on observe une légère augmentation du rendement qui atteint environ de 25% lorsque la masse de SiCMC (X2) est élevée et que la température (X4) est basse.

-L'interaction entre X4 (température) et X1 (concentration du colorant) : un rendement minimal d'adsorption (environ 10%) est observé au centre du domaine expérimentale ainsi que lorsque la température est modérée à élevée (entre 47 à 60°C) combinée à une faible concentration du colorant (100 à 150mg/l). En revanche, un rendement modéré (environ 25%) est atteint à basse température (20 à 25°C) avec une concentration élevée du colorant (275 à 300mg/l), ou encore à température élevée (50 et 60°C) associée à une concentration élevée (260 à 300mg/l).

-L'interaction entre X3 (pH) et X2 (masse de SiCMC) :Un rendement modéré à optimale d'adsorption (30 à 35%) est observé lorsque la masse de SiCMC est minimal et le pH faible (acide).A l'inverse, un rendement minimal de 10% est enregistré au centre du domaine expérimentale, notamment lorsque la masse de SiCMC est d'environ 40mg à pH neutre, mais aussi dans les combinaisons suivantes : masse comprise entre 10 et 52mg/l avec un pH de 7,2 à 9, ou encore à pH basique (de 8,4 à 9) avec une masse élevée de 90 à 100mg.

- L'interaction entre X1 (Concentration du colorant) et X3 (pH) :Le meilleur rendement (environ de 40%) est atteint lorsque le pH est compris entre 3 et 4 et que la concentration élevée (270 à 300mg/L).En revanche, le rendement minimal est observé au centre du domaine, ainsi que lorsque la concentration est comprise entre 100 et 150mg/l avec un pH compris entre 6,6 à 9, ou encore entre 100 à 200mg/l dans la même plage de pH.

- L'interaction entre X2 (masse de SiCMC) et X1 (concentration du colorant) : Le rendement minimal est observé au centre du domaine, ainsi que pour une faible concentration (100 à 125mg/l) combiné à une masse minimale (10 à 25mg). Un rendement modéré (environ 25%) lorsque la masse est faible (10 à 30mg) avec une concentration élevée (260 à 300mg/l), ou avec une masse élevée (83 à 100mg) pour cette même plage de concentration.

-L'interaction entre le X4 (température) et X3 (pH) : Le rendement minimal est observé dans trois zones distinctes : au centre du domaine expérimentale, lorsque le pH est élevé (7,8 à 9) associé à une faible température (dépassé pas 30°), ou lorsque la température est modérée à élevée (42 à 60°C) avec un pH élevée (7,2 à 9). Le rendement optimal pour cette interaction, ne dépassant pas 25%, est obtenue dans deux cas : à pH acide (entre 3 et 4,5) avec une basse température (20 à 30°), ou avec la même plage de pH associée à température élevée (49 à 60°C).

Récapitulatif : Le rendement d'adsorption varie selon les combinaisons de facteurs. Globalement, les meilleurs rendements (jusqu'à 40%) sont obtenus à pH acide (3-4) avec une forte concentration du colorant. Une masse faible de SiCMC et une température basse ou élevée favorisent aussi un bon rendement selon les cas. A l'inverse, les rendements les plus faibles (autour de 10%) apparaissent généralement au centre du domaine expérimental, ou bien avec des conditions modérées (pH neutre, température moyennes, concentration et masse intermédiaires). Chaque interaction montre donc une zone optimale particulière, mais les tendances générales indiquent que les extrêmes (pH acide, haute concentration, température haute ou basse) améliorent l'adsorption, tandis que les conditions intermédiaires la réduisent.

V.3.4. Étude de l'adsorption du colorant textile de bezactive orange sur la SiCMC :

Afin de mettre en évidence l'influence de certain paramètre susceptible d'affecter le processus d'adsorption du bezactive orange sur la cellulose microcristalline silicifier, nous avons étudié l'effet

de la concentration initiale du colorant, la température, la masse de l'adsorbant, on les faisant varier successivement.

V.3.4.1. Effet de la concentration de l'adsorbat :

Les conditions de réalisation de cette expérience ont été spécifiées dans le chapitre IV, ainsi les résultats obtenus sont présentés sur la figure (V.30).

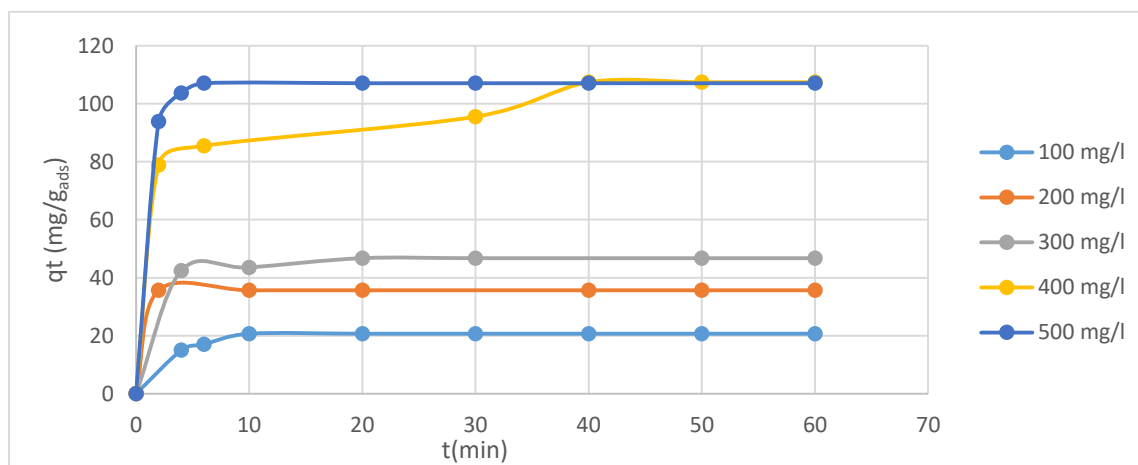


Figure V.30 : Profils des cinétiques d'adsorption de BO sur SiCMC en fonction de la concentration initiale de BO. $m_{SiCMC} = 100\text{mg}$, $\text{pH} = 3$, $T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$.

La figure (V.30) Montre l'effet de la concentration initiale du colorant sur la quantité adsorbée par la SiCMC, On remarque que lorsque la concentration initiale du colorant augmente (de 100 à 500mg/l) la quantité adsorbée (q_t) augmente avec le temps. Cela s'explique par le fait qu'une concentration plus élevée augmente la force motrice entre la solution et l'adsorbant, ce qui facilite le transfert du colorant vers la surface de l'adsorbant.

Cependant, à des concentrations plus élevées, les sites actifs sur l'adsorbant deviennent progressivement saturés. Ainsi, même si la quantité totale adsorbée augmente, le pourcentage d'élimination peut diminuer. Ce comportement est cohérent avec les résultats rapportés par Ali.S et al, qui indiquent qu'une forte concentration initiale favorise l'adsorption au début, mais peut limiter l'adsorption globale si les sites d'adsorption sont saturés [21].

V.3.4.2. Effet de la masse de l'adsorbant :

Afin d'évaluer l'effet de la quantité de SiCMC sur l'efficacité d'adsorption du Bezactive orange, différentes masses d'adsorbats ont été testées dans les conditions expérimentales présentées au chapitre 4. Les résultats sont présentés dans la figure (V.31).

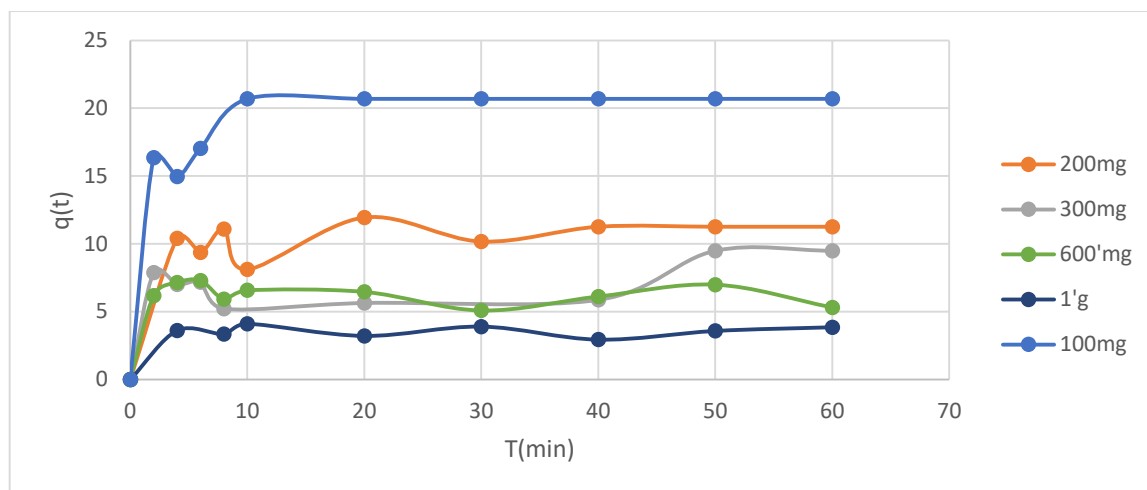


Figure V.31 : Profils des cinétiques d'adsorption de BO sur SiCMC en fonction de la masse de SiCMC, 100mg/l du colorant à pH=3, à Tamb =20°C.

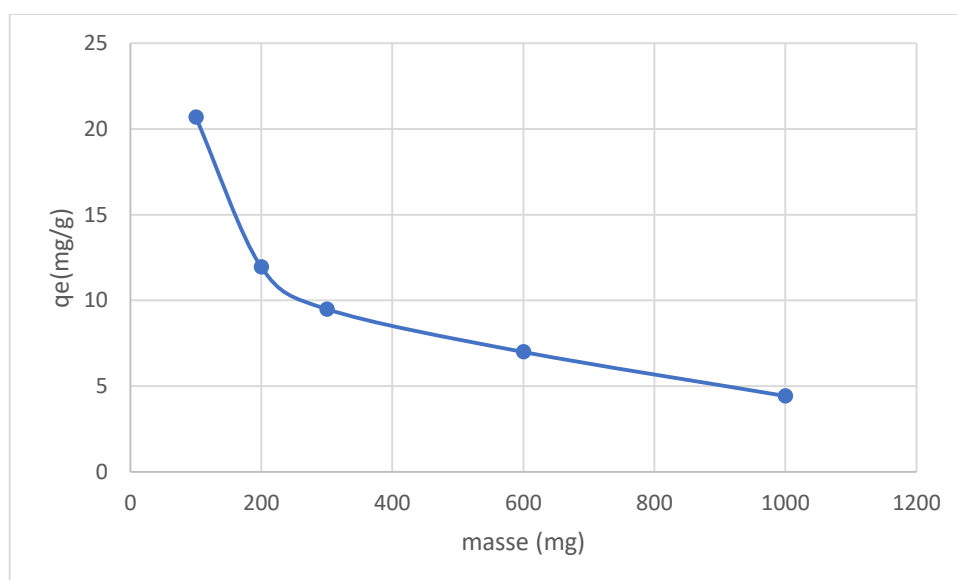


Figure V.32. La quantité équivalente adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant.

La figure (V.31) montre l'évolution de la capacité d'adsorption spécifique du Bezactive orange en fonction du temps pour différentes masses de SiCMC à pH=3, on constate que la masse adsorbée par masse d'adsorbant diminue lorsque la masse de SiCMC augmente.

Cela peut être attribué au fait que la forme de l'isotherme de sorption change avec l'augmentation de la concentration en biosorbant. La diminution de la quantité spécifique adsorbée est probablement due au fait qu'une partie des groupes de surfaces ou des surfaces elles-mêmes peuvent ne pas être saturées dans les suspensions les plus concentrées.

Lors du processus d'élimination des colorants la capacité peut diminuer pour 2 raisons [22] :

- Les sites d'adsorption restent insaturés tandis que le nombre de sites disponibles pour l'adsorption augmentent.

-une agrégation ou agglomération des particules adsorbants peut se produire, réduisant la surface disponible. En mettant beaucoup d'adsorbant la surface accessible au colorant peut diminuer du coup certains sites sont cachés ou bloqués et donc moins d'adsorption spécifique par g d'adsorbant.

V.3.4.3. Effet de la température :

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur la performance d'adsorption du Bezactive orange sur la SiCMC, des essais ont été réalisés à différentes températures, en respectant les conditions expérimentales détaillées dans le chapitre IV. Les résultats sont présentés dans la figure (V.33)

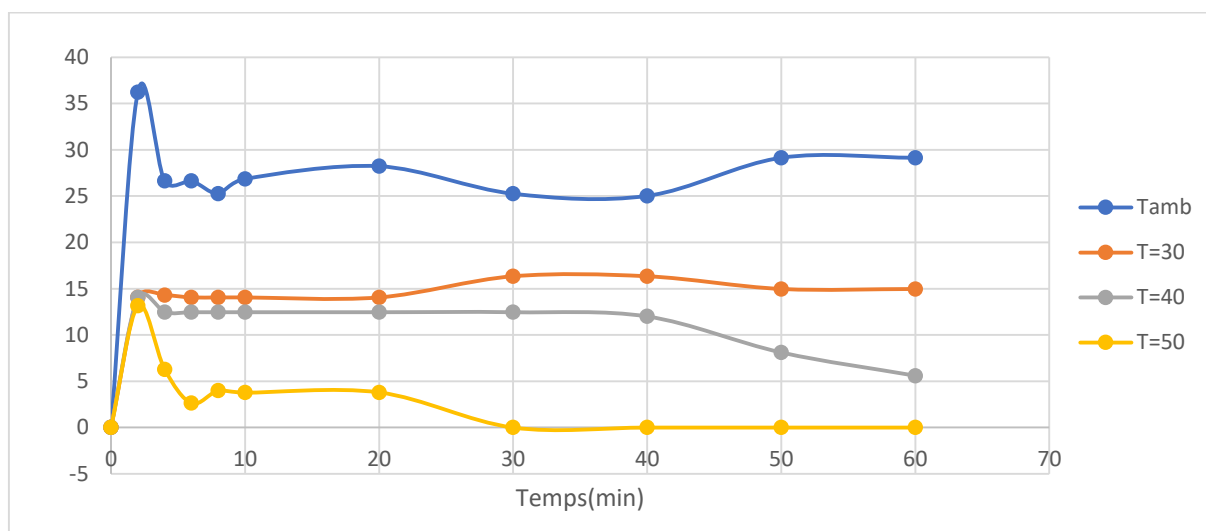


Figure V.33 : Profils des cinétiques d'adsorption de BO sur SiCMC en fonction de la température. Concentration du colorant 100mg/l, m_{SiCMC} = 100mg, pH=3.

L'analyse du graphique montre que la quantité de colorant adsorbée diminue de manière significative avec l'augmentation de la température. Ce comportement indique que le processus d'adsorption du Bezactive orange par la SiCMC est exothermique, ce qui signifie qu'il est favorisé à basse température. Cette tendance est cohérente avec les résultats rapportés dans la littérature par I.Ani et al, qui ont observé une adsorption plus rapide des colorants à température ambiante, suivie d'une diminution de l'efficacité à haute température, en raison d'une agitation thermique accru [23].

L'augmentation de la température affecte l'énergie cinétique des molécules de colorant, ce qui diminue les forces d'interaction entre le colorant et les sites actifs de l'adsorbant. De plus, une température plus élevée peut conduire à une désorption partielle des molécules déjà fixées [24].

Pour savoir comment la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre varie avec la température, on trace 'qe' en fonction de la température, les résultats sont présenter dans la figure (V.34)

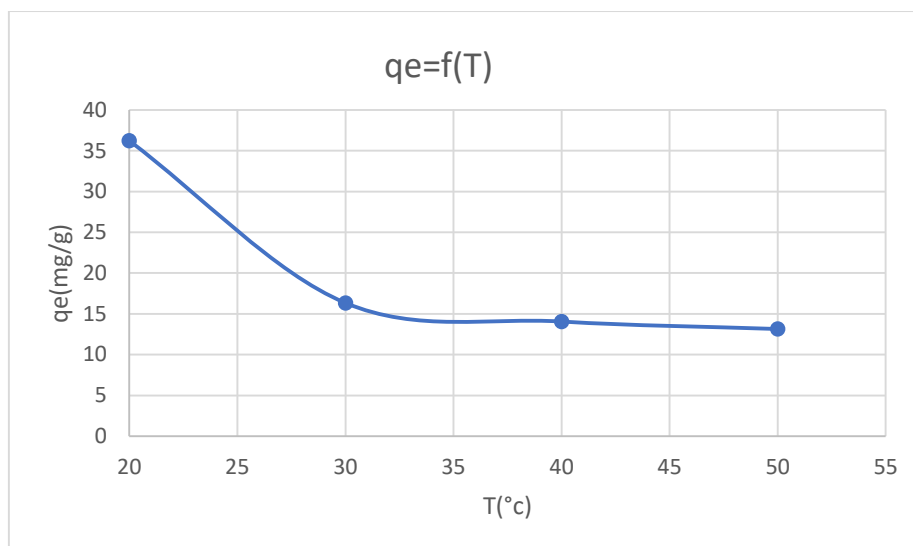


Figure V.34 : Évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la température.

On observe que la quantité adsorbée (q_e) diminue progressivement lorsque la température augmente. Cette tendance montre que l'adsorption du colorant est moins efficace à haute température, ce qui suggère que le processus est exothermique. L'élévation de la température réduit l'interaction entre le colorant et les sites actifs de l'adsorbant, probablement en augmentant l'agitation moléculaire et en favorisant la désorption.

V.3.5. Isothermes d'adsorption du BO :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle essentiel dans l'évaluation de la capacité maximale d'adsorption ainsi que dans la compréhension du mécanisme impliqué. Elles sont généralement obtenues en représentant graphiquement la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre de la solution (mg/l).

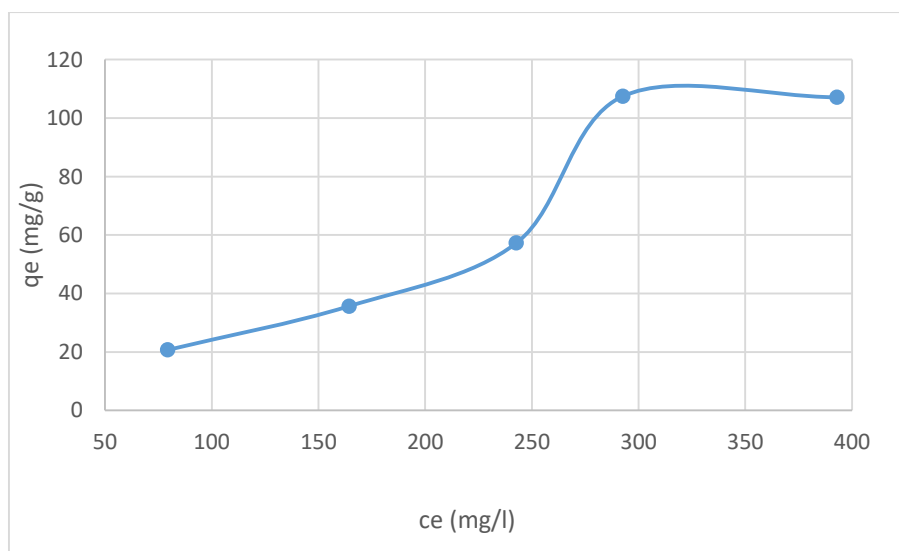


Figure V.35 : Isotherme d'adsorption de BO sur SiCMC

L'isotherme d'adsorption obtenue (figure V.35.) correspond au modèle de type S selon la classification de Giles (IUPAC), et plus précisément au type S2. Ce type d'isotherme indique une faible affinité

initiale entre le colorant BO et la surface de la SiCMC, entraînant une adsorption lente à faibles concentrations. Cependant, à mesure que la concentration du colorant augmente, l'adsorption devient plus facile en raison d'interactions entre les molécules adsorbées, ce qui favorise une adsorption coopérative. L'isotherme montre ensuite une accélération du processus, jusqu'à atteindre un plateau d'équilibre lorsque les sites actifs deviennent saturés. Ce comportement suggère que l'adsorption est plus efficace à haute concentrations, avec un mécanisme dominé par des interactions adsorbat-adsorbat.

V.3.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Il existe plusieurs modèles pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans cette partie, on s'est concentré sur les modèles de Langmuir et Freundlich en raison de leur simplicité et de leur large utilisation dans la littérature. Ces isothermes sont obtenues en traçant la courbe de q_e en fonction de C_e .

V.3.5.1.1. Comparaison des modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption de BO sur SiCMC :

Les courbes des modèles isothermes sont présentées dans la figure (V.36) et (V.37), à partir des pentes et des points d'intersection des droites, les paramètres ont été calculés. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau.

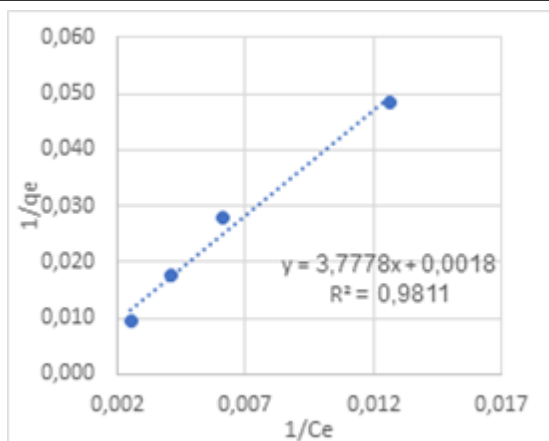


Figure V.36 : Modèle d'isotherme de Langmuir linéarisé.

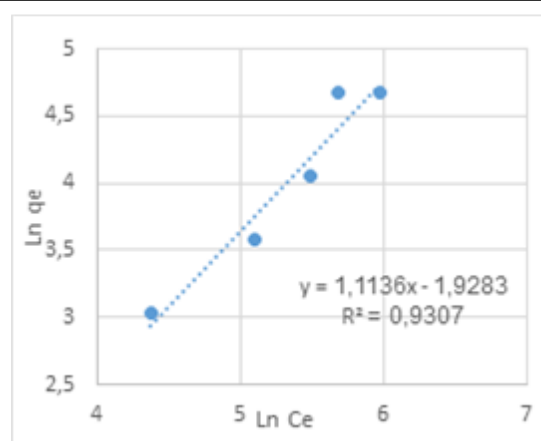


Figure V.37 : Modèle d'isotherme de Freundlich linéarisé.

Le tableau présente les paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du colorant BO par la SiCMC. Ces valeurs ont été déterminées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des droites obtenues dans les graphiques Figure (V.36) et figure (V.37).

Tableau V.13 : Les paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du colorant BO par la SiCMC.

Modèle	Langmuir				Freundlich		
Equation de modèle	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m * K_L} * \frac{1}{C_e}$				$\ln q_e = \ln k_f + 1/n * \ln C_e$		
Paramètre	R ²	q _{max} (mg/g)	K _L (l/mg)	R _L	R ²	K _F (l/mg)	N
Valeur	0,9811	526,32	0,000503	0,952- 0,799	0,9307	0,145	0,898

L'analyse des résultats obtenus montre que le modèle de Langmuir s'ajuste mieux aux données expérimentales avec un coefficient de corrélation $R^2=0,9811$, comparés à $R^2= 0,9307$ pour le modèle de Freundlich. Cela suggère que l'adsorption du colorant BO sur la SiCMC suit un mécanisme de type monocouche, ou les sites d'adsorption sont homogènes et équivalents, comme le suppose le modèle de Langmuir.

La capacité maximale d'adsorption ($q_{\max}$) déterminée par ce modèle est de 526,32mg/g, ce qui indique une forte affinité de la SiCMC pour le colorant. De plus, les valeurs du paramètre $R_L=0,952$ et 0,799 l/mg, respectivement pour les concentrations limites de 100 mg/l et 500mg/l, se situent entre 0 et 1, ce qui confirme que le processus d'adsorption est favorable par le modèle de Langmuir.

Le modèle de Freundlich montre aussi un bon ajustement, mais il indique que l'adsorption se fait sur une surface hétérogène avec des sites différents. La valeur de $n=0,898$, qui est inférieur à 1, signifie que l'adsorption est défavorable et ne se fait pas avec des liaisons chimiques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat. Donc, le modèle de Freundlich est moins adapté à l'adsorbant SiCMC et au colorant BO.

V.3.5.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant BO sur la SiCMC, une modélisation cinétique a été réalisée. Cette démarche permet d'identifier la vitesse du processus d'adsorption, ainsi que le type de mécanisme impliqué (physique ou chimique). Pour cela plusieurs modèles cinétiques, tels que le pseudo-premier ordre, le pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intra particulaire, ont été appliqués aux données expérimentales.

V.3.4.2.1. Pseudo-premier ordre

Pour appliquer le modèle du pseudo-premier ordre, on a tracé la courbe de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t). Cela permet d'estimer les paramètres du modèle, comme la constante de vitesse et la quantité adsorbé à l'équilibre. Les résultats sont montrés sur la figure (V.38).

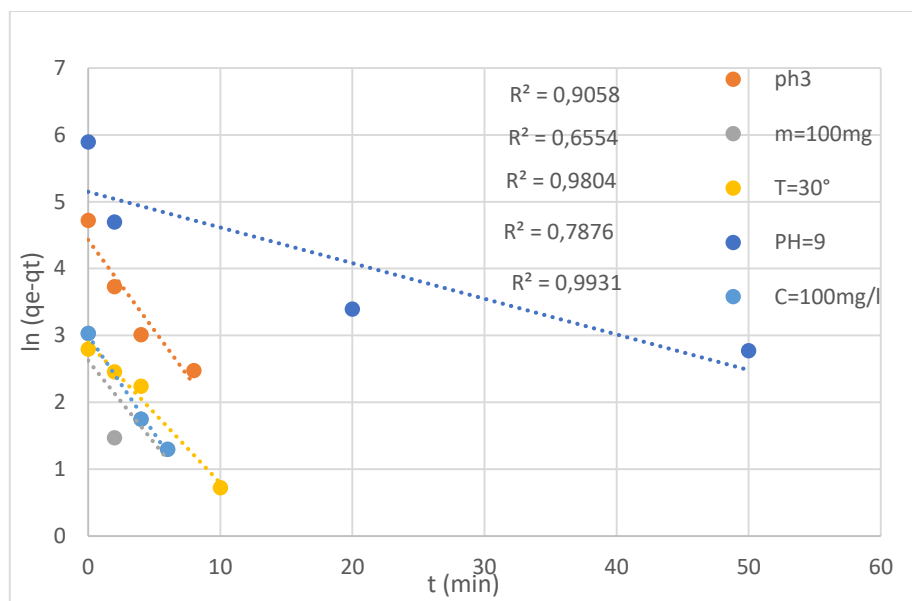


Figure V.38 : Courbes de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo 1^{er} ordre.

V.3.5.2.2. Pseudo-deuxième ordre :

Pour le modèle de pseudo-deuxième ordre, on a tracé t/qt en fonction de t , les résultats sont présentés dans la figure (V.39).

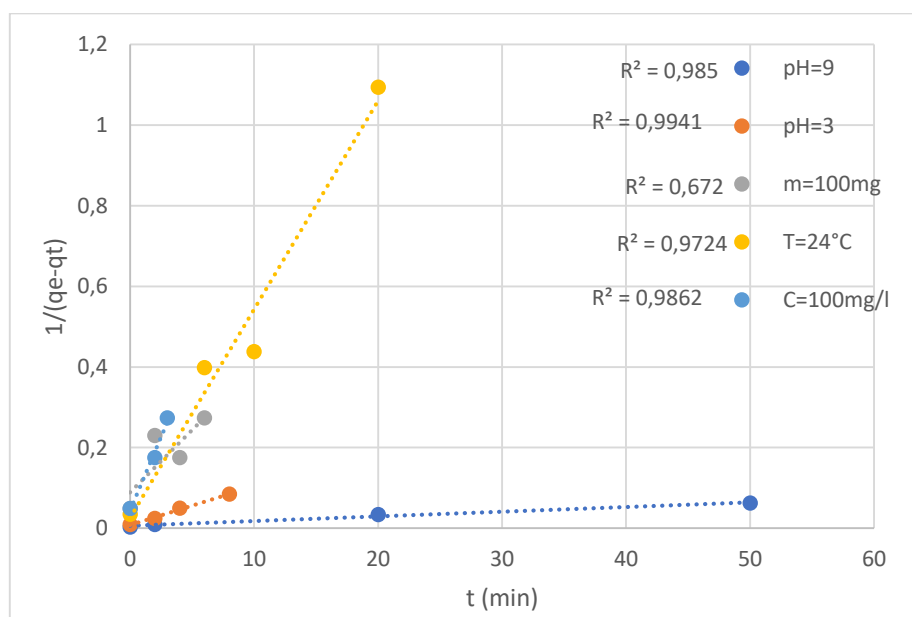


Figure V.39 : Courbes de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo 2^{ème} ordre.

V.3.5.3.3. intra-particulaire :

Pour vérifier si la diffusion intra-particulaire est un facteur limitant dans l'adsorption, on a tracé la courbe de $q(t)$ en fonction de $\sqrt{t}$, les résultats sont présentés sur la figure (V.40).

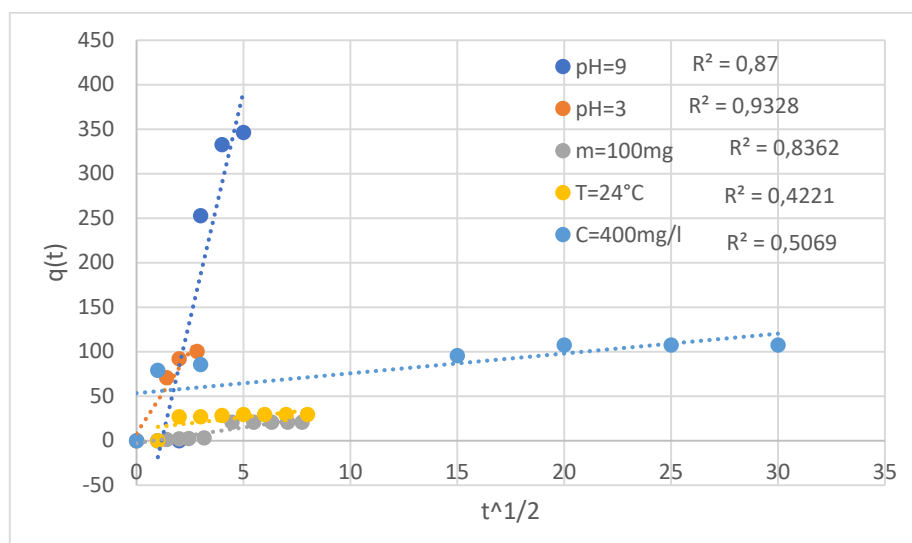


Figure V.40 : Courbes de la forme linéaire du modèle cinétique intra particulaire.

Le tableau suivant représente les valeurs de coefficient de corrélation trouvées pour chaque modèle :

Tableau V.14 : Valeurs des coefficients de corrélation pour les différents modèles.

	Pseudo-premier ordre					Pseudo-deuxième ordre					Intra-particulaire				
Para mètre	pH = 3	pH =9	m (mg)	T° C	C (mg /l)	pH =3	pH =9	m (m g)	T° C	C (mg /l)	pH =3	pH =9	m (mg)	T° C	C (mg /l)
R ²	0,9 058	0,6 554	0,9 804	0,7 876	0,9 931	0,9 85	0,9 941	0,6 72	0,9 724	0,9 862	0,8 7	0,9 328	0,8 362	0,4 221	0,5 069

Parmi les trois modèles étudiés, le modèle du pseudo-deuxième ordre est celui qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales. Il représente les valeurs de R^2 les plus élevées dans presque toutes les conditions testées (pH, température et concentration), ce qui suggère que ce modèle décrit le mieux la cinétique d'adsorption dans notre étude.

V.3.5.3. Étude thermodynamique :

Les valeurs de l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) et de l'entropie ΔS° (kJ/mol.K) ont été déterminées à partir de la pente ($-\Delta H^\circ/R$) et de l'ordonnée à l'origine ($\Delta S^\circ/R$) de la droite obtenue par la représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$, comme montré dans la figure (V.41).

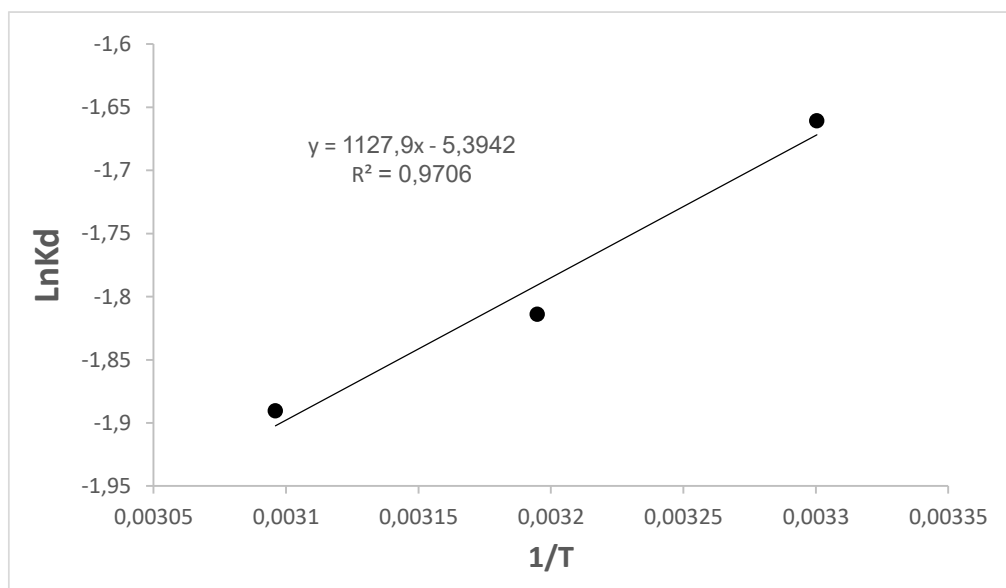


Figure V.41 : L'étude thermodynamique du BO adsorbé sur SiCMC.
 $C=100\text{mg/L}$, $m_{\text{SiCMC}}=300\text{mg}$, $\text{pH}=3$.

La variation de l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG°), de celle de l'enthalpie standard (ΔH°) et la variation d'entropie standard (ΔS°) sont des paramètres thermodynamiques importants, qui permettent d'étudier le phénomène d'adsorption. Ces paramètres ont été calculés à l'aide des équations principales présentées dans le chapitre (II), afin d'évaluer la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption sur l'adsorbant à base de SiCMC à différentes valeurs de température (313,15, 323,15 et 333,15 K).

Les résultats ont indiqué que l'augmentation de la température a influencé négativement l'adsorption du colorant, ce qui représente une adsorption exothermique. Comme mentionné dans l'article de Y.T.Mustafa et al [25], la diminution de l'adsorption avec l'augmentation de la température peut être dû à des forces d'adsorption plus faibles entre les sites actifs de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat.

La valeur des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔS° et ΔH°) sont présentées dans le tableau suivant (V.15) :

Tableau V. 15 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BO sur SiCMC.

T(K)	$\Delta G^\circ(\text{kcal/mol.K})$	$\Delta S^\circ (\text{kcal/mol.K})$	$\Delta H^\circ(\text{kcal/mol})$
313,15	268,78	-2,58	-539,15
323,15	294,58		
333,15	320,38		

La valeur négative de ΔH° indique que le processus est d'un nature exothermique et une chimisorption ($|\Delta H^\circ| > 40 \text{ kcal/mol}$), ΔG° étant positive donc l'adsorption de BO sur SiCMC et non spontanée.

ΔS° présente une valeur négative, ce qui signifie que l'adsorption s'accompagne d'une réduction du désordre à l'interface solide/solution. Les molécules en solution passent d'un état libre et désordonné à un état lié et ordonné sur l'adsorbant, sans changement significatif de la structure interne de l'adsorbant [26].

V.3.6. Analyse FTIR :

L'analyse infrarouge de BO, de SiCMC et du résidu après adsorption de l'essai 2 (figure V.42) nous a permis de faire une comparaison des modifications de leurs structures après adsorption.

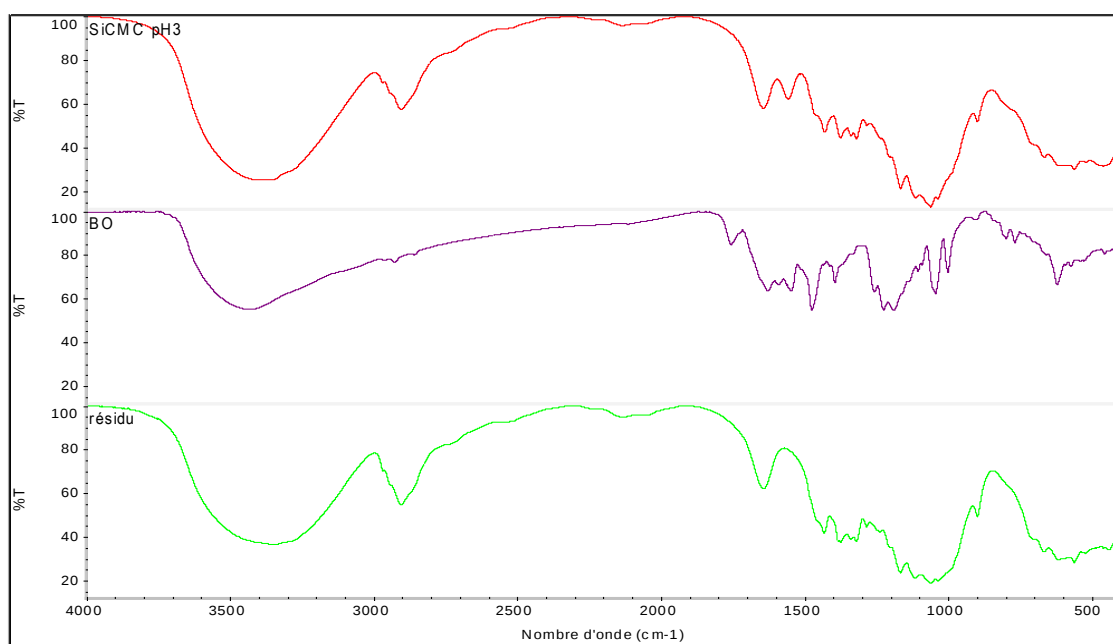


Figure V.42 : Spectres infrarouge FTIR de BO, SiCMC et du résidu après adsorption du colorant.

1- Analyse infrarouge de Bézactive Orange (BO) :

- ✓ **Le cycle triazine avec Cl:** élongations des 3 liaisons C=N aromatiques influencées par Cl en para, donne plusieurs bandes plus ou moins intenses de 1600 à 1500 cm⁻¹. Une bande caractéristique de l'étirement de la liaison C-N à 1259 cm⁻¹ intense.
- ✓ **Groupe diazo -N=N- :** bande d'élongation très faible peut disparaître entre 2100 et 2300 cm⁻¹ en raison de la symétrie dans la structure.
- ✓ **Groupe amine secondaire -N-H :** élongation de la liaison C-N intense à 1474 cm⁻¹ et déformation angulaire dans le plan de la liaison C-N-H à 1545 cm⁻¹.
- ✓ **Noyaux aromatiques hydroxylés -OH :** élongation des C=C conjuguées plus ou moins intenses de 1650 à 1450 cm⁻¹ et bande très large et forte à 3600-3200 cm⁻¹ de l'étirement du OH.
- ✓ **Groupe sulfonates -SO₃Na :** Elongation des liaisons S=O et S-O respectivement à 1400 cm⁻¹ et à 1000 cm⁻¹.

2- Analyse du résidu :

L'analyse infrarouge confirme la présence des bandes caractéristiques de SiCMC qui sont modifiées en intensité et en positions après adsorption du colorant. Notamment, l'observation d'une bande faible à 1391 cm^{-1} attribuée à celle de la liaison S=O du sulfonate et à 1245 cm^{-1} correspondant à la liaison C-N. Les déplacements des bandes vers des fréquences moins élevées montrent l'interaction des groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant avec ces mêmes liaisons. Ceci signifie que l'adsorption du colorant pourrait se faire préférentiellement avec ces deux liaisons, en raison d'une plus grande charge négative concentrée sur ces deux groupements qui présenteront donc une meilleure affinité pour la charge positive des sites d'adsorption.

V.3.7. Observation microscopique :

Une observation microscopique du résidu après adsorption a été réalisée afin de rechercher certaines modifications morphologiques et texturales de l'adsorbant. Les résultats sont présentés sur la figure (V.43).

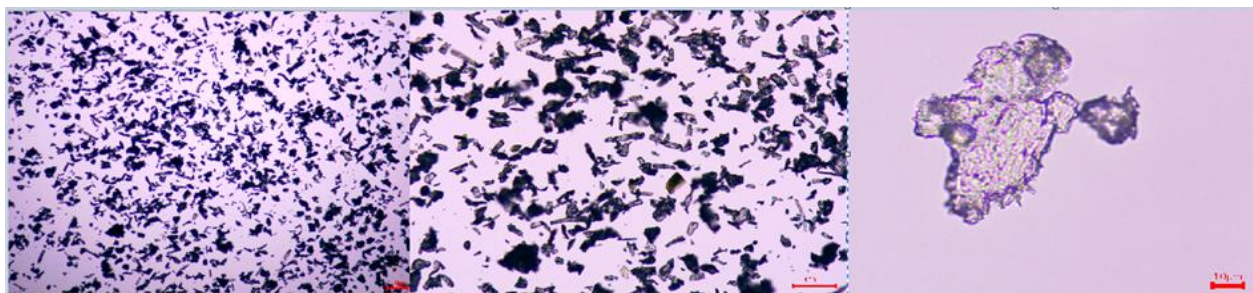


Figure V.43 : Micrographies du résidu de l'adsorption de l'essai 7, x4, x10 et x40.

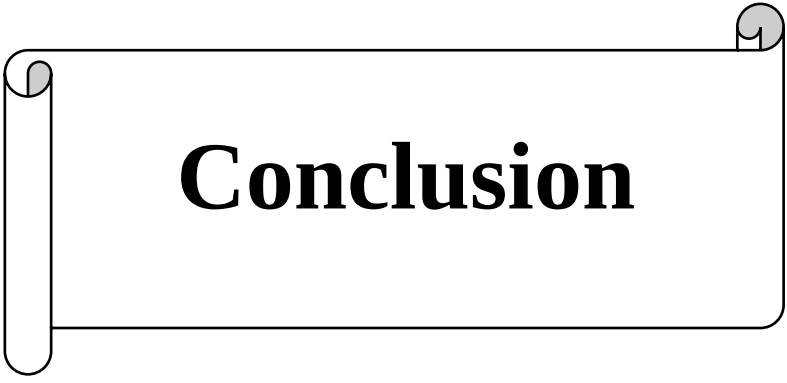
L'observation des particules du résidu sous microscope polarisant montre, à faible grossissement (x4 et x10), une morphologie en forme tubulaire, caractéristique de SiCMC, non altérée du point de vue forme et taille après adsorption du colorant. A plus fort grossissement de l'image (x40), on observe un grain d'adsorbant présentant des inclusions à la surface de plusieurs points brillants, qui confirme la présence de cristaux ou d'accumulations de la matière adsorbée.

D'après l'article de Silva-Quinones et al [27], ce type de contraste sous lumière polarisée reflète une structure peu organisée, suggérant ici une adsorption peu efficace ou incomplète. L'absence de biréfringence (zones brillantes ou colorés) marquée montre que le résidu ne présente pas une cristallinité importante, ce qui est cohérent avec la nature amorphe de l'adsorbant.

Références chapitre V

- [1] : Tableau V. Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BO sur SiCMC.
- [2] : G. Anshul et al, « misoprous silica as a carrier for amorphous solid dispersion », british journal of pharamceutical research, 2017, vol 16 , issue 6, page 1-19
- [3]:Darari, A. (2022). The adsorption capacity of crystalline and amorphous materials [Réponse sur ResearchGate
- [4]: Wikipédia, Silicate [en ligne]. Disponible sur : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Silicate> (consulté le juin 2025).
- [5]: N. Jia et al, « Synthesis and characterization of cellulose-silica composite fiber in ethanol/water mixed solvents», Institute of Biomass Chemistry and Technology,2011
- [6] : R. Swati et al, «Different Methods Used For Determination of Vitamin C: A Review », International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences,Volume 12 (2023)
- [7] : Yes We Lab. "Analyse HPLC en laboratoire : techniques et résultats." Publié le 3 janvier 2025.
- [8] :M. Manohar et al, «Application of Box-Behnken Design to Optimize the Parameters for Turning Inconel 718 Using Coated Carbide Tools». International Journal of Scientific and Engineering Research, 620–643, 2013.
- [9] : F. Jim, «How To Interpret R-squared in Regression Analysis », <https://statisticsbyjim.com/regression/interpret-r-squared-regression/>, consulté le 13/06/2025.
- [10]: Minitab Support. (n.d.). What is a main effects plot ? Retrieved from <https://support.minitab.com/en-us/minitab/help-and-how-to/statistical-modeling/anova/supporting-topics/basics/what-is-a-main-effects-plot/>.
- [11] : Martin Law, « Residual plots for linear regression models with censored outcome data : A refined method for visualizing residual uncertainty », MRC Biostatistics Unit, Cambridge, UK,2016.
- [12]: DOUGLAS C. MONTGOMERY,ELIZABETH A. PECK,G. GEOFFREY VINING, «Introduction to Linear Regression Analysis », WILEY SERIES In PROBABILITY AND STATISTICS, 2012.
- [13] : KARA Maissa, CHAOUCHE Narimene, « Influence des paramètres opératoires sur la cristallisation del'acide salicylique : Plan Box Behnken », mémoire de master, université de Annaba, 2022/2023
- [14] : C.Attilio, « Microparticles in the Development and Improvement of Pharmaceutical Formulations: An Analysis of In Vitro and In Vivo Studies », International journal of molecular sciences, 2023, 24, 5441
- [15] : Mahkam M., Doostie L. (2005). « The relation between swelling properties and cross-linking of hydrogels designed for colon-specific drug delivery ». Drug Delivery, 12(6), 343–347.

- [16]: D.Suvakanta et al, «KINETIC MODELING ON DRUG RELEASE FROM CONTROLLED DRUG DELIVERY SYSTEMS », Polish Pharmaceutical Society, Acta Poloniae Pharmaceutica ñ Drug Research, Vol. 67 No., 2010
- [17]: « Big Chemical Encyclopedia. (s.d.). Surface areas of activated carbon. Retrieved from <https://www.chemistry libretexts.org / Big Chemical Encyclopedia, p. 139>”.
- [18]: ScienceDirect, *Normal probability plot*, consulté en juin 2025, disponible sur : <https://www.sciencedirect.com/topics/mathematics/normal-probability-plot>
- [19]: "Homoscedasticity in Regression,"GeeksforGeeks.[Online]. Available: <https://www.geeksforgeeks.org/homoscedasticity-in-regression/>. [Accessed: June 12, 2025]].
- [20]: JMP. Simple linear regression assumptions [Internet]. JMP. [cited 2025 Jun 12]. Available from: <https://www.jmp.com/en/statistics-knowledge-portal/what-is-regression/simple-linear-regression-assumptions.html>
- [21]: Ali.S et al, «A review on adsorbent parameters for removal of dye products from industrial wastewater», water qualité research journal, Volume 56, Issue 4,1 November 2021
- [22]: R.Eszter, T.Szende, « Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years »,2021
- [23]: I.Ani et al, «Étude d'adsorption des colorants rhodamine B et bleu de méthylène avec ZSM-5 directement synthétisé à partir de kaolin de Bangka sans modèle organique », Journal indonésien en chimie, Mai 2019.
- [24]: T. A. Aragaw, A.N. Alene, « a comparative study of acidic, basic, and reactive dyes adsorption from aqueous solution onto koalin adsorbent : effect of operating parameters isotherms, kinetics and thermodynamics », Emerging contaminants, volume 8, 2022
- [25]: T. Y. Mustafa et al, « Dye, and its removal from aqueous solution by adsorption a review», Advances in Colloid and interface science, 2014.
- [26]: Carlos Eduardo de Farias Silva et al, «Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength », Journal of king Saud university, Volume 32, Issue 6, September 2020
- [27]: D. Silva-Quiñones et al, «Identification of Surface Processes in Individual Minerals of a Complex Ore through the Analysis of Polished Sections Using Polarization Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) » Minerals 2018, 8(10), 427



Conclusion

Conclusion

Ce travail a porté sur la modification de la cellulose microcristalline par la silice, dans le but de développer un matériau hybride, la SiCMC, présentant des propriétés améliorées pour des applications pharmaceutiques et environnementales.

Dans un premier temps, la SiCMC a été utilisée comme matrice polymérique pour la microencapsulation de l'acide ascorbique, dans le cadre d'un plan d'expérience. L'analyse a révélé que l'augmentation de la masse de TPP permettait d'optimiser le rendement d'encapsulation, tandis que les autres paramètres (rapport SiCMC/PEG, pH, dose d'AA) devaient être maintenus à des niveaux minimaux. Il a également été observé que les conditions intermédiaires (niveaux centraux) conduisent à des rendements sous-optimaux, et doivent donc être évitées. Les quantifications par UV et HPLC ont montré l'intérêt de la HPLC pour sa précision accrue en présence d'interférences. Les analyses structurales (DRX, IR, microscopie) ont confirmé une structure amorphe, des liaisons siliciques caractéristiques et une surface poreuse, favorables à l'encapsulation.

La seconde partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption d'un colorant anionique de masse molaire élevée (Bezactive Orange, $M = 1850,29 \text{ g/mol}$). Les résultats ont mis en évidence que le rendement d'adsorption optimal est atteint à pH acide, à basse température, avec une forte concentration du colorant et une masse importante de SiCMC. En revanche, l'augmentation de la masse d'adsorbant n'a pas amélioré le rendement de manière significative, probablement en raison d'un recouvrement des particules ou d'une réduction de l'accessibilité des sites actifs. Comme pour l'encapsulation, les conditions intermédiaires des facteurs étudiés ont montré des performances limitées et doivent être évitées.

L'analyse des isothermes a révélé un comportement de type S2 selon la classification de Giles, indiquant une adsorption coopérative, où l'adsorption des premières molécules facilite l'arrivée des suivantes. Cependant, malgré ce profil, les données expérimentales se sont bien ajustées au modèle de Langmuir linéarisé, suggérant une adsorption apparente sur des sites équivalents. Cette apparente contradiction peut s'expliquer par une bonne corrélation mathématique sur la plage de concentrations étudiée, même si le mécanisme réel s'éloigne des hypothèses classiques du modèle de Langmuir. Ce croisement entre modèle empirique (Giles) et modèle théorique (Langmuir) reflète la complexité du phénomène d'adsorption, en lien avec la masse élevée du colorant et les interactions multiples à la surface du matériau. De plus, la cinétique suit un modèle d'ordre 2, et le processus s'est avéré exothermique, comme en témoigne la baisse d'adsorption avec l'augmentation de la température.

En conclusion, la SiCMC est un support prometteur pour la microencapsulation, grâce à sa structure poreuse, amorphe et sa bonne interaction avec les actifs hydrosolubles. En revanche, ses performances en adsorption, bien que intéressantes, nécessitent des optimisations supplémentaires pour répondre efficacement aux exigences des applications environnementales.

Perspectives :

Ce travail ouvre la voie à plusieurs perspectives intéressantes pouvant être envisagées :

-Optimisation des opérations opératoires : approfondir l'étude des conditions expérimentales de la préparation du SiCMC (pH, température, rapport massique) et de formulation (concentration initiale, dosage de SiCMC), afin d'améliorer la capacité d'adsorption de SiCMC vis à vis d'autres polluants organiques, ou à des métaux lourds.

-élargissement de l'application environnemental ; explorer l'efficacité de la SiCMC dans le traitement d'effluents industriels réels, en condition plus proche des milieux naturels.

- Développement de formulations avancées par microencapsulation : tester la SiCMC pour l'encapsulation d'autres principes actifs (vitamines ou des agents anti microbiens) afin d'évaluer sa capacité de protection et de libération contrôlée dans divers matrices alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques.

- Etude des mécanismes à l'échelle moléculaire : utiliser des techniques avancées de caractérisation (comme DRX haute résolution) pour mieux comprendre les interactions entre la SiCMC, le colorant et le principe actif encapsulé.

-Explorer l'effet d'une augmentation progressive de la masse de gel lors du procédé de silicilation, en optimisant ses proportions, il serait possible d'obtenir des SiCMC présentant une structure encore plus siliciée.

-Elargir l'étude à l'adsorption d'autres types de colorants, notamment des colorants cationiques qui pourraient interagir différemment avec la SiCMC. Ce qui permettra de mieux comprendre l'influence de la nature chimique et de la taille des molécules sur les mécanismes d'adsorption ainsi que l'efficacité du matériau.

Résumé

Ce travail de recherche porte sur la modification de la cellulose microcristalline (CMC) par la silice, en vue de développer un matériau composite : la cellulose microcristalline silicifiée (SiCMC). L'objectif principal est d'évaluer les performances de ce matériau dans deux domaines d'application distincts : la microencapsulation d'un principe actif pharmaceutique sensible (l'acide ascorbique) et l'adsorption d'un colorant organique en solution aqueuse.

La première partie de l'étude concerne la formulation de systèmes d'encapsulation à base de SiCMC, avec une évaluation du rendement d'encapsulation de l'acide ascorbique (anti-cancéreux) et le contrôle du profil de libération. La seconde partie est consacrée à l'étude de la capacité adsorbante de la SiCMC vis-à-vis du Bézactive Orange (colorant textile anionique), selon différents paramètres expérimentaux. Pour les deux applications, une approche basée sur les plans d'expériences a été adoptée afin d'optimiser les conditions opératoires et de mieux comprendre les effets et les interactions des facteurs étudiés pour mieux prédire la réponse du rendement de l'adsorption.

Les résultats obtenus permettent de considérer la SiCMC comme un matériau biosourcé prometteur, présentant un potentiel de valorisation pour des applications pharmaceutiques et environnementales pour la dépollution des rejets industriels.

Mots clés : cellulose microcristalline siliciée- microencapsulation-acide ascorbique- adsorption –colorant – bezactive orange.

Abstract :

This research focuses on the modification of microcrystalline cellulose (CMC) with silica, with a view to developing a composite material: silica-enhanced microcrystalline cellulose (SiCMC). The main objective is to evaluate the performance of this material in two distinct application areas: the microencapsulation of a sensitive pharmaceutical active ingredient (ascorbic acid) and the adsorption of an organic dye in aqueous solution.

The first part of the study concerns the formulation of SiCMC-based encapsulation systems, with an evaluation of the encapsulation efficiency of ascorbic acid (anti-cancer) and control of the release profile. The second part is devoted to the study of the adsorbent capacity of SiCMC for Bezactive Orange (anionic textile dye), according to various experimental parameters. For both applications, a design-of-experiment approach was adopted to optimize operating conditions and better understand the effects and interactions of the factors studied to better predict the adsorption efficiency response.

The results obtained support the consideration of SiCMC as a promising bio-based material, with potential for pharmaceutical and environmental applications for industrial waste removal.

Keywords: silicon-containing microcrystalline cellulose, microencapsulation, ascorbic acid, adsorption, dye, bezactive orange.

ملخص:

باستخدام السيليكا، بهدف تطوير مادة مركبة: السليلوز دقيق التبلور المعزز بالسيليكا (CMC) يركز هذا البحث على تعديل السليلوز دقيق التبلور الهدف الرئيسي هو تقييم أداء هذه المادة في مجالين تطبيقيين متميزين: التغليف الدقيق لمكون فعال صيدلاني حساس (حمض (SiCMC). الأسكوربيك)، وامتصاص صبغة عضوية في محلول مائي

، مع تقييم كفاءة تغليف حمض الأسكوربيك (SiCMC) يتناول الجزء الأول من الدراسة صياغة أنظمة تغليف قائمة على السليلوز دقيق التبلور Bezactive (مضاد للسرطان) والتحكم في معدل إطلاقه. أما الجزء الثاني، فيُخصص لدراسة قدرة السليلوز دقيق التبلور على الامتزاز لصبغة صبغة نسيج أنيونية)، وفقاً لمعايير تجريبية مختلفة. في كلا التطبيقين، تم اعتماد نهج تصميم التجربة لتحسين ظروف التشغيل وفهم (Orange تأثيرات وتفاعلات العوامل المدروسة بشكل أفضل للتنبؤ باستجابة كفاءة الامتزاز بشكل أفضل

مادة حيوية واعدة، ذات إمكانات للتطبيقات الصيدلانية والبيئية في معالجة النفايات الصناعية SiCMC تدعم النتائج المُحصَّلة اعتبار

الكلمات المفتاحية: السليلوز الميكروبلوري المحتوي على السيليكون، التغليف الدقيق، حمض الأسكوربيك، الامتزاز، الصبغة، برتقال بيزاكتيف